



Departamento de Química.
Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Madrid.

Una aproximación teórica a la Química de los Calcógenos.

Memoria que para optar
al título de doctor por la
Universidad Autónoma de Madrid
presenta:

Pablo Sanz Mercado
Madrid, 2003



Reg. F. C. 31.785

Por y para mis padres.



Gracias África.

Quiero agradecer, de todo corazón, la ayuda recibida de Manolo y Otilia, así como la de todos los profesores y compañeros del departamento de Química de la Universidad Autónoma de Madrid.

No quiero olvidar a mis amigos ajenos al departamento, gracias también por el apoyo en estos *años de tesis* en los que ha habido más de un *bajón*, pero que al final han dado como fruto el trabajo contenido en la presente memoria, *estado de transición*, espero, en mi carrera investigadora.

Pablo

Mira, el auténtico pecado, el único verdadero, es no ser feliz.
O no intentarlo por encima de todo.

El imposible olvido. Antonio Gala.

Índice general

1. Introducción.	3
1.1. Características del enlace de hidrógeno.	7
1.2. La naturaleza del enlace de hidrógeno.	8
1.3. Métodos para la determinación de enlaces de hidrógeno.	9
1.3.1. Espectroscopía infrarroja y Raman.	9
1.3.2. Espectroscopía rotacional de microondas.	10
1.3.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	11
1.3.4. Dispersión inelástica de neutrones.	11
1.3.5. Espectroscopía de resonancia ciclotrónica de iones.	11
1.3.6. Métodos de difracción.	11
1.3.7. Métodos dinámicos.	11
 I Metodología.	 13
2. Teoría.	15
2.1. El operador Hamiltoniano.	15
2.2. El principio variacional.	15
2.3. La aproximación de Born-Oppenheimer.	16
2.4. El principio de exclusión de Pauli.	17
2.5. Métodos de cálculo ab initio.	17
2.5.1. Método del campo autoconsistente (SCF) de Hartree-Fock.	18
2.5.2. Interacción de Configuraciones.	21
2.5.3. Møller-Plesset.	22
2.5.4. Coupled Cluster.	24
2.5.5. Métodos Gaussian.	25
2.6. Teoría del Funcional de la Densidad.	29
2.6.1. Introducción.	29
2.6.2. Funciones de densidad.	30
2.6.3. Matrices de densidad.	32
2.6.4. Teoremas de Hohenberg y Kohn.	33
2.6.5. El método de Kohn y Sham.	38
2.7. Átomos en moléculas.	41
2.7.1. Campo vectorial.	45

2.7.2.	Determinación del orden de enlace.	47
2.7.3.	Laplaciana.	47
2.7.4.	Densidad de energía.	49
2.7.5.	Propiedades atómicas.	49
2.8.	Análisis de población de orbitales naturales.	52
2.9.	Teoría de resonancia natural.	54
2.9.1.	Análisis mono referencial NRT.	55
2.9.2.	Análisis multi referencial NRT.	56
2.10.	Funciones de base.	57
2.10.1.	Optimización de bases extendidas para el Teluro. . . .	58
II	Estudios aplicados.	61
3.	β-calcogenovinilaldehídos.	63
3.1.	Estabilidades relativas.	64
3.1.1.	Estructuras con Selenio y Oxígeno.	64
3.1.2.	Estructuras con Selenio y Azufre.	74
3.1.3.	Compuestos con Teluro.	76
3.2.	Interacciones calcógeno-calcógeno.	77
3.3.	Barreras de transferencia protónica.	83
4.	Afinidades protónicas.	85
4.1.	Lugares preferidos para protonación y deprotonación.	85
4.2.	Efectos de la protonación.	90
4.3.	Enlaces de hidrógeno intramoleculares.	97
4.4.	Afinidades protónicas.	98
4.5.	Acideces en fase gas.	100
4.6.	Conclusiones.	101
5.	Interacciones Calcógeno-Calcógeno.	103
5.1.	Introducción.	103
5.2.	Estabilidades relativas	110
5.2.1.	Componentes con $X=Y$	110
5.2.2.	Componentes con $X \neq Y$	112
5.2.3.	Compuestos saturados frente a insaturados.	114
5.3.	Conclusiones.	119
6.	Naftalenos con puente 1,8 calcógeno.	121
6.1.	Introducción	121
6.2.	Enlace y afinidad protónica $X=Y$	123
6.3.	Enlace y afinidad protónica $X \neq Y$	135
6.4.	Conclusiones.	138

7. Ciclación inducida por la deprotonación.	141
7.1. Enlace, estabilidad relativa y acidez.	141
7.2. Efectos de la deprotonación...	158
7.3. Conclusiones.	163
8. Caracterización de enlaces.	165
8.1. Introducción.	165
8.2. Resultados.	166
8.3. Enlaces de hidrógeno intramoleculares...	173
8.4. Conclusiones.	174
9. Reacciones $N^+(^3P, ^1D) + YH_2$ ($Y=Se, Te$) en fase gas.	185
9.1. Estructuras y enlaces.	186
9.2. Reacciones $N^+(^3P) + SeH_2$ y $N^+(^3P) + TeH_2$	193
 III Apéndices.	 197
A. Estructuras estudiadas en el capítulo 3.	199
B. Estructuras estudiadas en el capítulo 4.	205
C. Estructuras estudiadas en el capítulo 5.	211
D. Estructuras estudiadas en el capítulo 6.	217
E. Estructuras estudiadas en el capítulo 7.	245
F. Estructuras estudiadas en el capítulo 9.	259

Capítulo 1

Introducción.

Los enlaces de hidrógeno intramoleculares tienen un papel crucial en la química, sobre todo en fase gas, ya que son los responsables de la estabilidad de un gran número de moléculas que no serían mínimo en la superficie de energía potencial, o tendrían una energía mayor, en el caso de no existir estos enlaces.

Pese a esta gran importancia los enlaces de hidrógeno implican energías relativamente pequeñas y por ello siempre se estudian dentro del marco de enlaces débiles. No obstante, tanto los enlaces intermoleculares como intramoleculares, son vitales en la vida diaria, pues sin ellos el agua no se comportaría como lo hace ni serían estables muchas proteínas, etc.

Que estos enlaces jueguen un papel tan importante en la estabilidad de determinadas estructuras lleva de la mano a que la reactividad de estas estructuras viene condicionada enormemente con la existencia de estos enlaces débiles.

En el campo de la química cuántica este tipo de enlaces, cualquier tipo de enlace débil, conlleva la necesidad de emplear técnicas pensadas para este tipo de problemas, y por ejemplo las funciones de base utilizadas no pueden ser las mismas que para intentar explicar otro tipo de fuerzas de unión interatómica.

Este tipo de interacciones, o por ejemplo también los enlaces calcógenos, conllevan una estabilización de la estructura, acortamiento de las distancias, etc. y juegan un papel importante en la existencia de determinadas estructuras así como en su reactividad.

Probablemente los enlaces de hidrógeno intermoleculares hayan sido uno de los fenómenos químicos más estudiados a lo largo del pasado siglo. A pesar de ello todavía subsisten controversias con respecto a su naturaleza. Parece indiscutible que el componente electrostático es crucial en este tipo de interacciones débiles, pero no es tan evidente su naturaleza covalente, aunque algunas de sus peculiaridades apuntan a que esta contribución no es ni mucho menos despreciable.

Curiosamente, se ha prestado mucha menos atención, en términos relativos a los enlaces de hidrógeno intramoleculares, aunque éstos también juegan un papel decisivo, incluso en fenómenos básicos asociados con la vida.

Una de las dificultades inherentes a los enlaces de hidrógeno intramoleculares es la dificultad de determinar, sin ambigüedad y con precisión, su energía. Esta dificultad no existe en el caso de los enlaces de hidrógeno intermoleculares en los que, la referencia para determinar la energía de la interacción está constituida, simplemente, por los dos monómeros separados a distancia infinita. Tal referencia no existe en el caso de los enlaces de hidrógeno intramolecular. Consideremos un ejemplo paradigmático y uno de los más estudiados en la literatura, el malonaldehído. Ingenuamente, y este es un error que se ha cometido por diversos autores, uno puede pensar que simplemente la energía del enlace de hidrógeno intramolecular en esta especie se puede obtener como la diferencia de energía entre los dos confórmeros de la figura 1.1. Sin embargo, al pasar del confórmero a al confórmero b, no sólo eliminamos el enlace de hidrógeno intramolecular, que es la suposición que subyace en el cálculo indicado anteriormente, sino que los sustituimos por una nueva interacción, la que tiene lugar entre los pares solitarios de los dos átomos de oxígeno. Esta dificultad en determinar la energía de un enlace de hidrógeno intramolecular es, sin duda, una de sus señas de identidad.

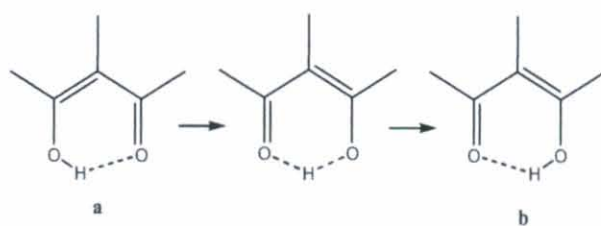


Figura 1.1: Confórmeros del malonaldehído.

Una de las líneas de investigación en la que se enmarca esta Tesis, tiene como objetivo el estudio sistemático de enlaces de hidrógeno intramoleculares en los que la antedicha simetría se rompe porque el dador y el aceptor protónico son diferentes. Un ejemplo representativo de esta situación es el tiomalonaldehído, para el que son posibles dos tipos de isómeros, el enol y el enetiol. Mediante el uso de energías de atomización obtenidas en cálculos ab initio de alto nivel González et al. mostraron que, sistemáticamente, los enetioles deben ser entre 24 y 40 kJ mol^{-1} más estables que los enoles. Sin embargo, las dos formas están casi degeneradas en energía debido a que el enlace de hidrógeno intramolecular es mucho más fuerte en el caso del enol que en el caso del enetiol, hasta el punto de que esta diferencia prácticamente cancela la diferencia energética que existe entre enoles y enetioles en esta especie.

Un hecho importante de dicho estudio fue constatar que la barrera necesaria para pasar de la forma enólica a la forma enetiólica era suficientemente alta como para que se acomodasen dos o más niveles vibracionales por debajo

de la misma. La trascendencia de este hecho estriba en que lo convierte en un sistema ideal para el estudio de transferencias protónicas inducidas por láser, y de hecho fue usado como tal en diversos estudios dinámicos llevados a cabo por el grupo del Prof. Manz de la Universidad Libre de Berlín.

La extensión de estudios similares a los siguientes términos de esta serie de aldehídos insaturados, es decir, aquellos que contienen Se y Te, es uno de los objetivos de esta Tesis. Es importante destacar, por una parte, que nada o casi nada se ha publicado respecto a enlaces de hidrógeno que involucren a átomos del tercer y cuarto período. Por otro, es importante hacer notar que al descender en el grupo de los calcógenos aparecen nuevos fenómenos asociados con la posibilidad de observar interacciones calcógeno-calcógeno estabilizantes. De hecho, se han publicado varias evidencias experimentales, la mayoría basadas en peculiaridades de los espectros de RMN que indican la existencia de interacciones atractivas entre átomos de oxígeno y de Se o Te en determinados compuestos, e incluso entre otros átomos con pares libres, como nitrógeno y flúor con calcógenos como Se y Te.

Así pues, un objetivo añadido a nuestro estudio es, no sólo, caracterizar los enlaces de hidrógeno intramoleculares $X-H\cdots Y$ frente a los $X\cdots H-Y$, cuando tanto X como Y pueden ser O, S, Se y Te, sino también estimar si dichos enlaces de hidrógeno intramolecular compiten con las interacciones $X\cdots Y-H$ y $H-X\cdots Y$. Obviamente ello implica además establecer si ambos tipos de interacciones calcógeno-calcógeno son siempre estabilizantes.

La segunda etapa de esta investigación se centra en el posible efecto que tales interacciones tienen sobre la reactividad intrínseca del sistema. En nuestro estudio nos centramos en dos propiedades fundamentales: la basicidad y la acidez, dado que ambas estarán directamente afectadas por cualquiera de estos dos tipos de interacciones débiles. Mostraremos a lo largo de esta Tesis que los efectos, tanto sobre la acidez como sobre la basicidad, no son en absoluto despreciables.

La existencia de interacciones calcógeno-calcógeno significativamente fuertes en los aldehídos insaturados nos llevó a plantearnos si dichas interacciones son especialmente fuertes precisamente porque se dan en sistemas con un cierto grado de insaturación. En el mundo de los enlaces de hidrógeno intramoleculares se han acuñado unas siglas RAHB (Resonance Asisted Hydrogen Bond) justamente para describir la situación que se produce en el malonaldehído, cuyo enlace de hidrógeno es significativamente fuerte porque su formación conduce a un incremento de la delocalización de carga en el sistema. Dos cuestiones se plantean en nuestro caso en el que al ser $X \neq Y$, la resonancia está menos favorecida: ¿Es la RAHB importante cuando los enlaces de hidrógeno involucran átomos de S, Se y Te? Existe un fenómeno parecido que conduzca a exacerbar las interacciones calcógeno-calcógeno como lo hace en el caso de enlaces de hidrógeno? Para tratar de responder a estas cuestiones hemos extendido nuestro estudio a los aldehídos análogos pero saturados. Es decir, hemos mantenido el mismo esqueleto de átomos de carbono entre dador y aceptor, pero hemos eliminado la insaturación.

La importancia observada en la reactividad de estos sistemas por la presencia de interacciones calcógeno-calcógeno estabilizantes, nos llevó a plantearnos qué ocurriría en sistemas que presentan enlaces covalente calcógeno-calcógeno. Los mejores candidatos son los peri-derivados del naftaleno. Nuestro estudio tuvo dos vertientes esenciales: ¿cómo afecta la presencia de este enlace a la reactividad intrínseca del compuesto en cuestión?, en particular ¿cómo afecta la presencia de este enlace a su basicidad y acidez intrínseca? y ¿cómo afecta la protonación o la deprotonación del sistema a las características y estabilidad del enlace calcógeno-calcógeno?

Como ya indicamos antes, la información sobre la química de compuestos sencillos de Se y Te es muy escasa, sobre todo cuando nos restringimos a la fase gas, y esta información es prácticamente inexistente cuando nos referimos a su reactividad. Por eso hemos considerado importante dedicar un último capítulo de esta Tesis al estudio de la reactividad de sistemas con Se y Te frente a cationes de capa abierta. De entre las muchas posibilidades que uno puede contemplar hemos elegido la reacciones con $N^+(^3P, ^1D)$. Las razones esenciales son que, por un lado este sistema, que es capa abierta en su estado fundamental, presenta próximo en energía su primer estado excitado de multiplicidad singlete, lo que puede propiciar la existencia de cruces entre ambas hipersuperficies de potencial. De hecho, en estudios previos de la reacción $N^+(^3P, ^1D) + SH_2$ se observó que tales procesos juegan un papel crucial. Por otro lado, las reacciones con N^+ son de interés en la química de la atmósfera de los planetas, y existen ciertas evidencias de la existencia en determinados planetas de nuestro sistema solar de compuestos de As y Se, por lo que tales estudios permitirían aportar información útil en este sentido.

Antes de discutir nuestros resultados, vamos a hacer un pequeño resumen de las propiedades y características de los enlaces de hidrógeno:

El enlace de hidrógeno lo podemos definir como la interacción atractiva que se observa entre un donador protónico y un aceptor protónico en la misma o en diferente molécula ($X - H \cdots B$).

La importancia del enlace de hidrógeno no es discutible, pues este tipo de enlaces intervienen en estructuras tanto inorgánicas como orgánicas, siendo muy importante también dentro del campo de la biología.

Desde el agua hasta las proteínas, este enlace interviene en muchas de las propiedades de las estructuras donde aparece, pero no obstante aun hoy en día no se sabe de él todo lo necesario, aun habiéndose incrementado el número de estudios sobre enlaces de hidrógeno.

Aunque no se le hubiera dado el nombre de enlace de hidrógeno, su existencia fue observada hacia finales del siglo XIX y principios del XX. M.L. Higgins realizó un trabajo que se puede relacionar con la química de los enlaces de hidrógeno, no obstante el primero que acuñó el término enlace de hidrógeno fue Pauling en 1931, tras lo cual se han ido sucediendo diferentes trabajos sobre el mismo.

1.1. Características del enlace de hidrógeno.

1. Estructural.

Considerando que hay un enlace de hidrógeno entre X - H y B, se observa un acortamiento en la distancia X - B.

Este acortamiento es considerable, y la separación X ... B muchas veces se acompaña con un alargamiento equivalente del enlace X - H, quedando la distancia X B como la suma de los radios de Van der Waals de los átomos X y B.

2. Propiedades de gases, líquidos y sólidos.

Como la fuerza de un enlace de hidrógeno es normalmente grande en relación a la energía térmica kT , donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, un gas compuesto por moléculas que forman enlaces de hidrógeno mostrará fuertes desviaciones del comportamiento del gas ideal.

La estructura y dinámica de sólidos y líquidos está influenciada por las fuertes interacciones entre moléculas con enlaces de hidrógeno.

3. Desplazamiento al rojo e incremento en la intensidad infrarroja de la vibración de X - H.

La formación del enlace de hidrógeno X - H ... B causa un gran desplazamiento hacia el rojo de la vibración fundamental de tensión X - H, y normalmente este desplazamiento es superior a 100 cm^{-1} y está asociado con un gran alargamiento del enlace X - H y un gran aumento de la intensidad infrarroja de la vibración de tensión X - H fundamental.

El desplazamiento al rojo del primer sobretono es aproximadamente dos veces el del fundamental, pero la intensidad muestra una pequeña disminución, que puede ser explicada ya que mientras que para la transición fundamental el momento dipolar es proporcional a la primera derivada del dipolo con respecto al alargamiento del enlace X - H, la transición del primer sobretono depende de una combinación de primeras y segundas derivadas. Las intensidades vibracionales Raman sin embargo están mucho menos afectadas por el enlace de hidrógeno.

Normalmente se produce también un ensanchamiento en la vibración de la tensión fundamental X - H (infrarroja), debido al acoplamiento de los modos intermoleculares de frecuencia baja.

4. Desplazamiento de campo bajo en la resonancia magnética protónica.

La formación del enlace de hidrógeno X - H ... B reduce el apantallamiento magnético medio de la formación del protón del enlace de hidrógeno, causando así un desplazamiento hacia campo bajo que puede ser de unas pocas partes por millón. La anisotropía del apantallamiento magnético protónico puede incrementarse como mucho en 20 partes por millón.

5. Cooperatividad.

La formación de un enlace de hidrógeno X - H ... B aumenta la polaridad del enlace X - H y la basicidad de B. Estos cambios pueden llevar a un incremento significativo en la fuerza de enlaces de hidrógeno adicionales.

6. Fortaleza típica.

	Fuerte	Moderado	Débil
Interacción $X - H \cdots B$	Covalente mayoritariamente	Electrostática mayoritariamente	Electrostática
Distancia de enlace	$X - H \approx H \cdots B$	$X - H < H \cdots B$	$X - H \ll H \cdots B$
$H \cdots B$ (Å)	$\sim 1.2 - 1.5$	$\sim 1.5 - 2.2$	$\sim 2.2 - 3.2$
$X \cdots B$ (Å)	$\sim 2.2 - 2.5$	$\sim 2.5 - 3.2$	$\sim 3.2 - 4.0$
Ángulo de enlace (°)	175 - 180	130 - 180	90 - 150
Energía de enlace (kJ / mol)	56 - 160	16 - 60	< 16
Desplazamiento al rojo (cm^{-1})	25 %	10 - 25 %	< 10 %
1H Desplazamiento químico (ppm)	14 - 22	< 14	-

Cuadro 1.1: Propiedades de enlaces de hidrógeno fuertes, moderados y débiles.

La mayoría de los enlaces de hidrógeno tienen una energía de enlace en el rango de los 10 - 30 kJ mol^{-1}

Los enlaces de hidrógeno más fuertes se encuentran normalmente en sistemas cargados.

1.2. La naturaleza del enlace de hidrógeno.

Otra forma de definir un enlace de hidrógeno?? es que este es una interacción dadora - aceptora que involucra átomos de hidrógeno, de tal forma que si tenemos $X - H \cdots B$ definiremos este enlace como una atracción electrostática ente el polo positivo del dipolo del grupo $X - H$ y la carga negativa de B.

Por tanto, para que exista enlace de hidrógeno, X debe ser suficientemente electronegativo para que el enlace $X - H$ sea polar. La zona negativa de B normalmente es un par solitario de electrones o electrones π polarizables.

No obstante no es tan fácil entender la naturaleza electrónica del enlace de hidrógeno?? debido a la diferencia de fortaleza que se puede dar en un enlace de hidrógeno, y es que los que son fuertes son parecidos a enlaces covalentes, mientras que los enlaces de hidrógeno débiles se aproximan a fuerzas de Van der Waals, así podríamos diferenciar los enlaces de hidrógeno en tres grupos: Enlaces fuertes, moderados y débiles. Las propiedades de estos tres grupos de enlaces de hidrógenos están recogidos en la tabla (1.1)

Los enlaces de hidrógeno fuertes se forman cuando el protón es compartido por dos bases fuertes o entre iones o moléculas con una deficiencia electrónica en el grupo dador o un exceso de densidad electrónica en el grupo aceptor y

1.3. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ENLACES DE HIDRÓGENO.9

se caracterizan también por tener una barrera de potencial de transferencia protónica muy baja que favorece el efecto túnel. Cuando nos referimos a enlaces de hidrógeno intramoleculares fuertes tenemos que se forman cuando la geometría de la molécula fuerza a los átomos dadores a estar en contacto próximo a los aceptores o cuando existen efectos de resonancia asistida.

Los enlaces de hidrógeno moderados son los más normales, y se forman entre grupos dadores X - H neutros y átomos neutros con un par solitario de electrones. Estos enlaces tienen constantes de fuerza vibracionales un orden de magnitud menor que las de los enlaces covalentes.

Para finalizar, los enlaces de hidrógeno débiles se forman cuando el átomo de hidrógeno está unido covalentemente a un átomo muy poco electronegativo o si el grupo aceptor no tiene par solitario sino electrones π . Las energías de estos complejos son comparables a las de interacciones de Van der Waals.

1.3. Métodos para la determinación de enlaces de hidrógeno.

Podemos clasificar en cuatro tipos los métodos para estudiar los enlaces de hidrógeno: Espectroscópicos y espectrométricos, cristalográficos, termoquímicos y computacionales.

Dentro de los métodos espectroscópicos y espectrométricos está la espectroscopía de infrarrojo, la Raman, la microondas, la resonancia magnética nuclear, la espectroscopía visible, la resonancia ciclotrónica de iones y la dispersión inelástica de neutrones.

En los métodos cristalográficos tenemos los rayos X, y la difracción de neutrones.

Dentro de la termoquímica tenemos las calorimetrías de calores de mezcla o dilución y la determinación de entalpías a través de constantes de equilibrio.

Finalmente dentro de los métodos computacionales tenemos los estudios de dinámica y los dedicados a caracterizar superficies de potencial.

Dependiendo qué queramos saber exactamente de un enlace de hidrógeno, utilizaremos una técnica u otra atendiendo a la tabla (1.2)

1.3.1. Espectroscopía infrarroja y Raman.

Podemos dividir el espectro electromagnético estudiado por la espectroscopía infrarroja en tres regiones, teniendo así la espectroscopía infrarroja cercana ($10000-4000\text{cm}^{-1}$), la espectroscopía infrarroja media ($4000-200\text{cm}^{-1}$) y la espectroscopía infrarroja lejana ($200-10\text{cm}^{-1}$), en el caso de la espectroscopía Raman el rango de estudio es $4000-10\text{cm}^{-1}$.

El estudio de los enlace de hidrógeno es posible dentro del intervalo medio y en algunos casos en el lejano, debido a las transiciones entre niveles vibracionales correspondientes a las vibraciones X - H y H ... B.

	Propiedad	Técnica experimental
Geometría	Distancia de enlace R_{X-B} , distancia al protón R_{X-H} , ángulo de enlace $\angle XHB$.	Difracción neutrónica, rayos X, microondas, cálculos teóricos.
Energía	Energía de enlace.	Calorimetrías, infrarrojo, resonancia ciclotrónica de iones cálculo teóricos.
Modos vibracionales	Tensión del enlace X - H, efectos de deuteración.	Infrarrojo, Raman, cálculos teóricos.
Pozo de energía potencial	Desplazamiento químico.	Resonancia magnética nuclear, cálculos teóricos.

Cuadro 1.2: Parámetros de un enlace de hidrógeno $X - H \cdots B$, y técnicas para investigarlos.

Debido a que la frecuencia de tensión del enlace $X - H$ sufre un desplazamiento al rojo, y que esta técnica es accesible, ha tenido bastante éxito.

La inclusión de interferómetros en lugar de espectrómetros permitió la adquisición de datos simultáneos a todas las frecuencias y por tanto un gran avance en esta técnica, aumentando la rapidez en la obtención de datos y la resolución obtenida.

La espectroscopía Raman sólo es válida para líquidos ya que los espectros en fase gas son muy débiles y en fase sólido muy fuertes y además los espectros obtenidos son complicados, por estas razones ha cedido importancia en pro de la espectroscopía infrarroja.

1.3.2. Espectroscopía rotacional de microondas.

La región del espectro electromagnético utilizada mediante esta técnica es la que está comprendida entre los $10^9 - 10^{11}$ Hz y se utiliza para analizar el espectro rotacional de complejos unidos en fase gas, proporcionando información sobre constantes rotacionales, constantes centrífugas de distorsión, cuadrupolos nucleares y constantes de acoplamiento, pudiendo obtener de estas medidas parámetros geométricos, energías de enlace, constantes de fuerza, momentos dipolares, cuadrupolares, etc.

El método en sí es muy especializado, pero permite obtener información sin efectos de solvente o de red y además con él se pueden estudiar enlaces muy débiles.

1.3.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Mediante el desplazamiento químico se mide el grado en que el protón es apantallado por el entorno electrónico en el que está envuelto. Mediante estos desplazamientos se pueden observar enlaces de hidrógeno en líquidos y la magnitud de los mismos indica la fortaleza de los enlaces.

Mediante cambios en la temperatura o en la concentración tenemos cambios en los desplazamientos químicos, y gracias a esto podemos obtener constantes de equilibrio y por tanto datos termodinámicos.

1.3.4. Dispersión inelástica de neutrones.

En esta técnica se estudia la energía que se transfiere desde los neutrones incidentes y el objeto dispersante, que depende de los niveles vibracionales del sistema dispersante y mediante su medida (energía ganada o perdida), tenemos información sobre las transiciones de dichos niveles. Se aplica a polvos y sólidos orientados en un intervalo de tiempos de 10^{-11} a 10^{-14} segundos (en el mismo intervalo de tiempos que la espectroscopía Raman).

1.3.5. Espectroscopía de resonancia ciclotrónica de iones.

Para estudiar complejos ion-molécula en fase gas esta técnica es una de las mejores. Se base en la dinámica de partículas cargadas inmersas en campos magnéticos que, al igual que en la resonancia de infrarrojo, se puede ampliar mediante el uso de técnicas de transformada de Fourier y permite excitar y recoger todas las frecuencias a la vez, obteniendo magnitudes termodinámicas a partir de mediciones de constantes de equilibrio.

1.3.6. Métodos de difracción.

Gracias a la densidad electrónica existente alrededor de un átomo podemos determinar su posición por difracción de rayos X. Si la densidad electrónica, como en el caso de los enlaces de hidrógeno, es escasa, la determinación mediante esta técnica es complicada o imposible de obtener, no obstante la difracción neutrónica permite mayor precisión en la determinación exacta de la posición del enlace de hidrógeno.

La ventaja fundamental de estos dos métodos es que ambos están sobredeterminados, es decir, obtenemos un número de observaciones superior al número de parámetros a determinar, por lo tanto la posible información errónea es mínima, mientras que en otros métodos la posibilidad de equivocación es mucho mayor.

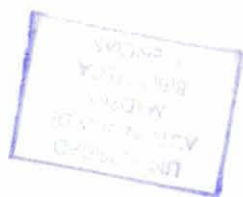
1.3.7. Métodos dinámicos.

Los compuestos que presentan enlace de hidrógeno suelen caracterizarse por tener una superficie de energía potencial muy llana, presentando barreras

de activación bajas en la interconversión para dar lugar a otros isómeros, de tal forma que a menudo es imposible detectar experimentalmente a un isómero en particular, obteniendo mezcla de varios y además esto se complica mediante los efectos túnel, que son frecuentes, de tal forma que se hace necesario el realizar tratamientos de carácter dinámico para saber qué es lo que está ocurriendo y así poder asignar, por ejemplo, correctamente las bandas de los espectros de infrarrojo.

Parte I

Metodología.



Capítulo 2

Teoría.

2.1. El operador Hamiltoniano.

En química cuántica el principal interés es, tarde o temprano, resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano, que para un sistema de M núcleos y N electrones descritos por los vectores \vec{R}_A y \vec{r}_i respectivamente, es, excluyendo efectos relativistas y el acoplamiento LS:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde M_A es la masa reducida del núcleo A y de un electrón y Z_A es el número atómico del núcleo A .

El primer término es el operador de energía cinética de los electrones, el segundo es el operador energía cinética de los núcleos, el tercero representa la atracción coulombiana entre electrones y núcleos y los términos cuarto y quinto representan, respectivamente, la repulsión entre electrones y entre núcleos.

2.2. El principio variacional.

Según el principio variacional[77], la energía obtenida con una función de onda aproximada siempre está por encima de la energía de la función de onda exacta, por lo que podemos decir que cuanto más baja es la energía que obtenemos con una función de onda, mejor es dicha función.

Para la demostración de este importante principio, consideremos una función de onda aproximada $|\phi\rangle$ que satisface las condiciones de contorno (normalmente que tiende a cero en el infinito), es continua, es continua su primera derivada y es de cuadrado integrable.

Por ser una función de cuadrado integrable podemos escribir:

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (2.3)$$

Si denominamos $\{\phi_\alpha\}$ al conjunto de funciones propias del hamiltoniano y $\{\epsilon_\alpha\}$ a su espectro de valores propios, introduciendo por dos veces la resolución de la identidad, tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \phi \rangle &= \sum_{\alpha\beta} \langle \phi | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | \phi \rangle \\ &= \sum_{\alpha\beta} \langle \phi | \phi_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \phi_\beta | \phi \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \langle \phi | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \phi \rangle = \sum_{\alpha} |\langle \phi_\alpha | \phi \rangle|^2 = 1 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Si aplicamos el operador Hamiltoniano:

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle \phi | \phi_\alpha \rangle \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta | \phi \rangle = \sum_{\alpha} \epsilon_\alpha |\langle \phi_\alpha | \phi \rangle|^2 \quad (2.5)$$

y teniendo en cuenta que $\epsilon_\alpha \geq \epsilon_0$ para todo α , donde ϵ_0 es el valor propio más bajo, tenemos

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq \sum_{\alpha} \epsilon_0 |\langle \phi_\alpha | \phi \rangle|^2 = \epsilon_0 \sum_{\alpha} |\langle \phi_\alpha | \phi \rangle|^2 = \epsilon_0. \quad (2.6)$$

2.3. La aproximación de Born-Oppenheimer.

Debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones podemos considerar que los electrones se mueven en una molécula en el campo de núcleos fijos[77], de tal manera que el segundo término de (2.2), la energía cinética de los núcleos, puede despreciarse y el último término de (2.2), la repulsión entre núcleos, puede ser considerado constante. Los términos que nos quedan en (2.2) son llamados Hamiltoniano electrónico que describe el movimiento de N electrones en el campo de M cargas puntuales, fijas en el espacio.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger considerando este Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = \epsilon_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.8)$$

es la función de onda electrónica Ψ_{elec} , que describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas y paramétricamente de las coordenadas nucleares, es decir, para diferentes disposiciones nucleares, Ψ_{elec} será una función diferente de las coordenadas electrónicas.

La energía total para núcleos fijos debe incluir la constante de repulsión nuclear:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.9)$$

2.4. El principio de exclusión de Pauli.

El hamiltoniano electrónico (2.7) depende de las coordenadas electrónicas de los electrones, sin embargo, para describir completamente a los electrones es necesario el espín, y por lo tanto tenemos que introducir las funciones $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, correspondientes al espín arriba y al espín abajo respectivamente. Estas funciones son completas y ortonormales.

Ahora nuestros electrones dependen de cuatro coordenadas, tres coordenadas espaciales que denotamos con \vec{r} y una coordenada de espín que denotamos con ω , y todas ellas las denotaremos como \vec{x} .

La función de onda la podremos escribir entonces como:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.10)$$

Esta inclusión de la coordenada de espín no tiene ninguna repercusión en el operador hamiltoniano ya que este no hace referencia alguna al espín, lo único que tenemos que hacer es imponer a la función de onda electrónica la antisimetría respecto al intercambio de la coordenada \vec{x} de una pareja de electrones, ya que éstos son fermiones

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.11)$$

Así la ecuación de onda exacta no solamente satisface la ecuación de Schrödinger, sino que cumplirá el llamado principio de exclusión de Pauli o también llamado el principio de antisimetría[77].

2.5. Métodos de cálculo ab initio.

Dado que la ecuación (2.7) no la podemos resolver exactamente debido a la imposibilidad de separar el Hamiltoniano en Hamiltonianos que dependan de las coordenadas de un sólo electrón debido al término que acopla el

movimiento de los mismos, presentamos a continuación diferentes aproximaciones utilizadas.

En el trabajo se han utilizado varios métodos llamados por algunos autores como *Post-SCF* o *Post-HF*¹, como son la interacción de configuraciones, métodos perturbativos (Møller-Plesset) y métodos Coupled Cluster; además se ha utilizado B3LYP, un método DFT (Density Functional Theory) que está siendo muy utilizado debido a los buenos resultados que proporciona, y Gaussian Theory desarrollada por Pople y colaboradores.

Pasemos a dar unos breves apuntes acerca de estos métodos:

2.5.1. Método del campo autoconsistente (SCF) de Hartree-Fock.

Este método[77, 78, 79] proporciona una base de orbitales moleculares ortonormales con simetría correcta; daremos un breve resumen del mismo para introducir la notación utilizada. En la aproximación Hartree-Fock restringido (Restricted Hartree-Fock), las funciones de onda que describen un estado electrónico molecular se expresan como un producto antisimetrizado de espín-orbitales moleculares,

$$\psi = ||\varphi_1\bar{\varphi}_1 \cdots \varphi_n\bar{\varphi}_n|| \quad (2.12)$$

siendo $2n$ el número de electrones de la molécula, es decir, $2n$ es el número de espín orbitales moleculares. Con φ queremos denotar a los orbitales moleculares, especificando espín orbital beta cuando incluimos una barra sobre él y espín orbital alpha cuando no la incluimos. Con las dobles barras denotamos que la función es un determinante de Slater normalizado.

Los orbitales moleculares se desarrollan como combinaciones lineales de N funciones de base χ_j :

$$\varphi_i = \sum_j^N c_{ij}\chi_j \quad (2.13)$$

c_{ij} son los coeficientes que combinan las funciones de base χ_j , que pueden ser de tipo Slater, Gaussianas o Gaussianas contraídas entre otras, siendo este último caso el utilizado en nuestros cálculos. Las funciones de base de tipo Slater son sin duda mejores que las funciones Gaussianas, ya que por ejemplo, estas funciones de base tipo Slater no tienen primera derivada nula en el origen (efecto cúspide) y tienen un decaimiento exponencial con la distancia, análogo al de los orbitales hidrogenoides. Sin embargo plantean problemas serios en lo que respecta al cálculo de integrales, en particular las integrales

¹Con las siglas SCF queremos denotar el método del campo autoconsistente (Self Consistent Field procedure) y con HF el método Hartree-Fock. La nomenclatura "Post" se utiliza mucho por la gran importancia que ha tenido el método Hartree-Fock, quizás no muy utilizado hoy en día, pero importante gracias a que en él se apoyan otros métodos de la Química Cuántica.

bielectrónicas a más de dos centros no se pueden calcular analíticamente y por ello la mayoría de los programas de cálculo *ab initio*, como Gaussian, utilizan funciones Gaussianas, que permiten integraciones analíticas. Con una buena combinación de funciones Gaussianas los resultados que se obtienen son correctos.

Los coeficientes c_{ij} del desarrollo (2.13) se determinan variacionalmente minimizando el valor esperado de la energía electrónica total, imponiendo la condición de que los orbitales resultantes sean ortonormales. La solución del problema variacional se obtiene resolviendo:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.14)$$

donde \mathbf{S} es la matriz de solapamiento de las funciones de base, \mathbf{C} es la matriz de coeficientes de los orbitales moleculares resultantes (2.13) y los elementos ϵ_i corresponden a sus energías. \hat{F} es el operador de Fock:

$$\hat{F} = \hat{H}_c + \hat{G} \quad (2.15)$$

con:

$$H_{c_{ij}} = \langle \chi_i | \hat{H}_c | \chi_j \rangle \quad (2.16)$$

y \hat{H}_c un operador monoeléctrico, suma de los operadores energía cinética y atracción nuclear. Los elementos de \mathbf{G} tienen la forma:

$$G_{lm} = \sum_k^n \sum_{p,q}^N c_{pk} c_{qk} \left(2 \int \chi_l(1) \chi_m(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_p(2) \chi_q(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \int \chi_l(1) \chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_p(2) \chi_m(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right) \quad (2.17)$$

Las matrices de la ecuación (2.14) son de dimensión $N \times N$, de tal manera que de la resolución de dicha ecuación obtendremos N funciones monoeléctricas, φ_j , del tipo (2.13).

La matriz \mathbf{F} depende de las funciones φ_i , que dependen a su vez de los coeficientes c_{ij} , a través de \mathbf{G} . La solución de (2.14) requiere un proceso iterativo, en el cual se parte de una función inicial (por ejemplo los coeficientes son los que diagonalizan \mathbf{H}_c), se calcula \mathbf{F} y se resuelve (2.14), donde obtenemos un nuevo conjunto de coeficientes $\{c_{ij}\}$ con los que se vuelve a generar \mathbf{F} para resolver de nuevo la ecuación secular, realizando una y otra vez este proceso hasta alcanzar la convergencia requerida. A este método se le denomina del campo autoconsistente (SCF) pues en el operador \hat{G} está contenido el campo promedio al que está sometido cada electrón del sistema.

El número de funciones de base (N) tiene que ser, al menos igual, que la mitad del número total de electrones de la molécula (n); normalmente tenemos que $N \gg n$ ya que cuanto mayor es el número de funciones de base, mejores resultados se obtienen. Los primeros $n/2$ orbitales obtenidos corresponden a los orbitales ocupados del sistema, representando a los electrones

en la molécula. Los restantes orbitales decimos entonces que representan a un electrón en un estado molecular excitado, pero no es del todo correcto pues la energía del espín-orbital virtual contiene términos de interacción con $2n$ espín-orbitales ocupados en vez de $2n-1$ que es la que tienen los espín-orbitales ocupados. Esto nos dice que el espín-orbital virtual corresponde a un sistema ficticio, un sistema con $2n+1$ electrones en vez de $2n$, donde la carga nuclear efectiva a la que está sometido el sistema, es menor que la que siente un sistema de $2n$ electrones. Este es el problema *del electrón de más* descrito por Roothaan en 1951.

Cuando tenemos un sistema donde no todos los electrones se encuentran apareados decimos que estamos ante un sistema de capa abierta, donde tenemos dos alternativas, o extender las ecuaciones que acabamos de ver pero exigiendo que haya orbitales doblemente ocupados y que el electrón desapareado se encuentre en un orbital, teniendo por tanto falta de flexibilidad y llegando a errores en la descripción de la energía ya que mantenemos el desarrollo de la función de onda como un sólo determinante de Slater, o lo que podemos hacer es eliminar la restricción de que los espín orbitales α tengan la misma parte espacial que los espín orbitales β , teniendo por tanto el método Hartree-Fock no restringido para el espín (UHF), donde definimos dos conjuntos de orbitales moleculares:

$$\varphi_i^\alpha = \sum_j^N c_{ij}^\alpha \chi_j^\alpha \quad (2.18)$$

$$\varphi_i^\beta = \sum_j^N c_{ij}^\beta \chi_j^\beta \quad (2.19)$$

teniendo por tanto:

$$\psi = \left| \left| \varphi_1^\alpha \varphi_1^\beta \cdots \varphi_n^\alpha \right| \right| \quad (2.20)$$

Si aplicamos ahora el teorema variacional, tenemos las ecuaciones de Pople y Nesbet:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu}^\alpha - \epsilon_i^\alpha S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^\alpha \quad \mu = 1, \dots, N \quad (2.21)$$

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu}^\beta - \epsilon_i^\beta S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^\beta \quad \mu = 1, \dots, N \quad (2.22)$$

$$F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N \left[(P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta) (\mu\nu | \lambda\sigma) - (P_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\lambda | \nu\sigma)) \right] \quad (2.23)$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N \left[\left(P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta} \right) (\mu\nu | \lambda\sigma) - \left(P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right) \right] \quad (2.24)$$

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{\alpha \text{ oc.}} c_{\lambda i}^{\alpha *} c_{\sigma i}^{\alpha} \quad (2.25)$$

$$P_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_{i=1}^{\beta \text{ oc.}} c_{\lambda i}^{\beta *} c_{\sigma i}^{\beta} \quad (2.26)$$

que también se denominan ecuaciones Hartree-Fock no restringidas.

La desventaja de este método no restringido es que la función de onda no es autofunción del operador de espín total $< S^2 >$, introduciendo por tanto un cierto error, que llamaremos contaminación de espín. Esto conlleva que la función de onda parece tener el espín que esperábamos, pero tiene mezcla de otro espín. Esto conlleva, al tener más libertad variacional, a obtener resultados para la energía ligeramente inferiores. Si tenemos una contaminación de espín alta, puede afectar a la obtención de geometrías, al análisis de poblaciones y sobre todo a la densidad de espín.

Una medida de cuánta contaminación de espín tiene nuestro cálculo es el valor esperado del espín total $< S^2 >$ que tiene que ser igual a $s(s+1)$ en el caso donde no exista contaminación de espín.

2.5.2. Interacción de Configuraciones.

El formalismo Hartree-Fock posee una gran limitación que es no tener en cuenta los efectos de correlación electrónica, y esta limitación es la que se corrige con el método de Interacción de Configuraciones[77], ya que en él lo que hacemos es no utilizar sólo un determinante de Slater, sino que los espín-orbitales vacíos obtenidos en un cálculo Hartree-Fock los vamos a utilizar para producir sustituciones desde los espín-orbitales ocupados obtenidos en el mismo cálculo, generando una combinación lineal de determinantes de Slater, que representan configuraciones excitadas del sistema.

En la formulación de la Segunda Cuantización, podremos escribir entonces la función de onda como:

$$\Psi_{CI} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \right) \Psi_0$$

donde $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$ se definen como los operadores de simple, doble, triple, ... sustitución:

$$\begin{aligned}\hat{T}_1 &= \sum_{i,a} t_i^a \psi_i^a \\ \hat{T}_2 &= \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \\ \hat{T}_3 &= \sum_{i,j,k,a,b,c} t_{ijk}^{abc} \psi_{ijk}^{abc}\end{aligned}$$

donde ψ_i^a representa la configuración resultante de sustituir el orbital ocupado i por el virtual a , ψ_{ij}^{ab} la configuración resultante de sustituir los orbitales ocupados i,j por los virtuales a,b , etc. y donde t_i^a , t_{ij}^{ab} , etc. son los coeficientes variacionales asociados a cada configuración.

Cuando tenemos en cuenta todas las sustituciones posibles que nos permiten el número de espín-orbitales obtenidos, decimos que realizamos un cálculo Full-CI, pero en la mayoría de los sistemas este cálculo requiere un tiempo de CPU excesivo, por lo tanto en los cálculos CI es normal truncar estas sustituciones, teniendo por ejemplo RCISD donde habríamos calculado Simples y Dobles sustituciones (R significa Restricted). No obstante con estas limitaciones tenemos que considerar el problema de la *no size-consistency*, es decir, tales cálculos no ofrecen la misma precisión independientemente del tamaño del sistema molecular, conduciendo a graves errores en el cálculo de energías de disociación. Una forma de obviar este problema es el método QCI (Interacción de Configuraciones Cuadráticas), en el cual añadimos términos cruzados de operadores en las ecuaciones de proyección:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Psi_0 \rangle &= E_{\text{correlación}} \\ \langle \Psi_i^a | \hat{H}^* | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2) \Psi_0 \rangle &= a_i^a E_{\text{correlación}}\end{aligned}$$

Dependiendo de las sustituciones que provoquemos, tendremos diferentes desarrollos: QCISD (Interacción de Configuraciones con términos Cuadráticos con Simples y Dobles sustituciones) y QCISD(T) que es nuevamente Interacción de Configuraciones con términos Cuadráticos con Simples y Dobles sustituciones, pero también se han tenido en cuenta las contribuciones de triples excitaciones, pero mediante una extimación usando la teoría de perturbaciones. Como veremos más adelante el método QCI se puede considerar un caso particular de la teoría más general de Coupled Cluster.

2.5.3. Møller-Plesset.

El Método Møller-Plesset[77, 80] se engloba en los métodos perturbativos e incluye efectos de correlación electrónica a partir de un cálculo Hartree-Fock. Se utiliza la teoría general de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger,

donde el Hamiltoniano se escribe como suma de un Hamiltoniano resoluble, más una pequeña perturbación:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$$

en la teoría de Møller-Plesset, \hat{V} se define como aquello que le falta al operador \hat{H}_{SCF} para ser el exacto, por lo tanto la energía y la función exacta se pueden desarrollar en serie de potencias del parámetro λ :

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$$

Estas expansiones las truncaremos, de tal manera que tendremos desarrollos a orden cero (la energía será la suma de las energías de los orbitales moleculares y la función de onda la de Hartree-Fock), a primer orden (donde la energía coincide con la energía Hartree-Fock), o a órdenes superiores, teniendo entonces los métodos MP2 (Møller-Plesset con truncación a segundo orden) y MP4 (Møller-Plesset con truncación a cuarto orden) por ejemplo.

Normalmente en un cálculo Møller-Plesset se suele congelar el core electrónico, pues así los orbitales de las capas internas no intervienen en las excitaciones, no complicando excesivamente el cálculo. A esta aproximación se la conoce como *frozen core*, no obstante los cálculos sin esta restricción llamados full, también son utilizados.

Un inconveniente que tiene este método es que no es un cálculo variacional como la Interacción de Configuraciones, es decir, el valor que tengamos de la energía podrá estar por encima o por debajo del valor exacto de esta. Otro inconveniente que presenta el método cuando se aplica a sistemas capa abierta, o a sistemas capa cerrada pero sobre una formulación no restringida, es la contaminación de espín, factor a tener en cuenta ya que conduce a datos erróneos como hemos mencionado con anterioridad. Para evitar este problema se han propuesto varios métodos, y uno de ellos es la proyección de la función Møller-Pleset mediante el operador de proyección de espín. En el método Unrestricted Hartree-Fock (UHF) la proyección de la función de onda mediante el operador de proyección de espín conduce a descripciones pobres en ciertas regiones, no obstante en los métodos perturbativos como este que estamos estudiando, mejoran estas descripciones notablemente al tener efectos de correlación. Como ejemplo daremos la expresión de la energía, en este método de proyección de espín, para un tratamiento perturbativo Møller-Plesset a segundo orden:

$$E_{\text{proj MP2}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_i \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \hat{P}_s | \Psi_0 + \Psi_1 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{P}_s | \Psi_0 + \Psi_1 \rangle}$$

Tendremos así los métodos PUMP (Møller-Plesset no restringido proyectado).

2.5.4. Coupled Cluster.

Una forma sistemática de generar una función de IC que cumpla con las condiciones de size-consistency fue propuesta inicialmente por Císek[85] y se basa en definir la función de onda como:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0$$

con

$$e^{\hat{T}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k$$

donde con \hat{T} queremos denotar:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots + \hat{T}_N$$

y con \hat{T}_i queremos denotar el operador de excitación que actuando en una función de onda Φ_0 de referencia, genera todos los determinantes de Slater excitados de un modo análogo a como ya describimos anteriormente al hablar de la interacción de configuraciones:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_i^{ocu} \sum_a^{vir} t_i^a \Phi_i^a$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{i<j}^{ocu} \sum_{a<b}^{vir} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

pudiendo así generar todas las simples excitaciones, dobles excitaciones, conectadas, no conectadas, etc.: \hat{T}_1 , $\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2$, ...

La expresión de la energía en este marco quedaría entonces, teniendo en cuenta que el operador Hamiltoniano contiene solamente operadores mono y bielectrónicos, de la siguiente forma:

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i<j}^{ocu} \sum_{a<b}^{vir} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle$$

a este nivel la expansión nos da el valor exacto, pues generamos una función de onda equivalente a la full CI, pero ya sabemos que esto es excesivamente costoso para sistemas normales, por lo tanto el operador \hat{T} tenemos que truncarlo, y dependiendo del truncamiento que hagamos tendremos diferentes métodos: CCD (Coupled Cluster Dobles) si $\hat{T} = \hat{T}_2$, CCSD (Coupled Cluster Simples Dobles) si $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, CCSDT (Coupled Cluster Simples Dobles Triples) si $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$, ...

2.5.5. Métodos Gaussian.

Debido al alto costo computacional que requieren ciertos métodos, pero que a su vez son necesarios para llegar a un resultado suficientemente fiable, Curtis y colaboradores desarrollaron un método llamado Gaussian-1 (G1) que fueron ampliando llamando a las sucesivas modificaciones Gaussian-2 (G2), Gaussian-2 MP2 (G2MP2), Gaussian-3 (G3), etc. Con estos métodos se pueden obtener energías absolutas de sistemas moleculares así como mínimos moleculares y frecuencias. La idea de todos estos métodos es realizar diferentes cálculos que no son altamente costosos y, suponiendo aditividad de los diferentes términos, obtener un valor de la energía equivalente al que se pueda obtener con un método altamente costoso, siempre dentro de una precisión de unos $\pm 8\text{kJ/mol}$ y apoyándose, en una de las aportaciones a la energía final, de una corrección empírica.

Gaussian - 1.

Primeramente se realiza una optimización de la geometría[81, 82] de la molécula mediante un cálculo UHF/6-31G*, siendo esta optimización el punto de partida, sobre el cual se realizará:

1) Cálculo de frecuencias. Este cálculo lo realizaremos con la misma base y utilizando el mismo método, de tal manera que así podemos identificar la naturaleza del punto estacionario que hemos obtenido, ya que si todas las frecuencias obtenidas son reales estaremos ante un mínimo de la superficie de energía, y si existe una sola frecuencia imaginaria estamos ante un punto estacionario, es decir, un estado de transición entre dos mínimos. Además de este cálculo podemos obtener el valor de la Zero-Point Vibrational Energy (ZPE) que nos servirá para corregir el valor final de la energía, obteniendo por tanto una energía más próxima al valor experimental sobre todo cuando estamos tratando reacciones de formación de complejos, donde el número de modos normales de vibración aumenta en el complejo debido a la aparición de nuevos enlaces.

Para calcular esta corrección, expresamos la energía en función de las coordenadas ponderadas de los núcleos con respecto a su posición de equilibrio (q_i):

$$E = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + V_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} q_i q_j \quad (2.27)$$

las coordenadas ponderadas de los núcleos con respecto a su posición de equilibrio se expresan como:

$$q_i = M_i^{(1/2)} (x_i - x_{ieq}) \quad (2.28)$$

se desarrolla entonces la energía potencial en serie de potencias hasta segundo orden alrededor de la posición de equilibrio, quedando por tanto las

ecuaciones clásicas que rigen el movimiento de los núcleos:

$$\ddot{q}_j = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} q_i \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.29)$$

Resolviendo esta ecuación obtendremos 3N modos normales y 3N frecuencias vibracionales, de las cuales seis serán igual a cero (cinco en el caso de moléculas lineales), que corresponderán a las traslaciones y rotaciones de la molécula.

La corrección del punto cero gracias a un cálculo con este método se realiza multiplicando la ZPE por 0,893. Este valor es un factor empírico que ajusta la energía obtenida al experimento al tener en cuenta que las frecuencias Hartree Fock son del orden de un 10 % más altas que las experimentales.

2) Para tener en cuenta los efectos de correlación (inexistentes a nivel Hartree Fock) en los parámetros geométricos, se reoptimiza la geometría a nivel MP2(FULL) con base 6-31G*. Sobre la geometría obtenida de este cálculo se realizarán el resto de los cálculos que nos llevarán a la obtención de la energía final. Si la geometría alcanzada en este paso difiere mucho de la geometría alcanzada con el método Hartree Fock debemos verificar que estamos tratando el mismo punto crítico, no obstante si esta variación es muy grande deberíamos tener en consideración la utilización de la ZPE obtenida en este paso, escalándola esta vez por 0,93. La utilización del método MP2 para la obtención de la geometría final es debido al buen acuerdo con el experimento que presenta este método, y el haber utilizado primero el método Hartree Fock para llegar a una primera geometría es debido al bajo coste de este método con respecto al MP2, es decir, tenemos una primera buena aproximación de la geometría a un bajo coste, y sobre esta geometría reoptimizamos a un nivel mayor de tal manera que disminuimos el coste llegando a un resultado altamente satisfactorio.

3) Sobre la geometría obtenida gracias a la teoría MP2, realizaremos una serie de cálculos en los que tendremos en cuenta la correlación:

Cálculo único a nivel MP4 con base 6-311G(d,p).

Cálculo único a nivel MP4 con base 6-311+G(d,p).

Cálculo único a nivel MP4 con base 6-311G(2df,p).

Cálculo único a nivel QCISD(T) con base 6-311G(d,p).

Siendo los cálculos MP4 realmente cálculos MP4(SDTQ) con aproximación frozen-core.

A partir de estos cálculos realizamos las siguientes correcciones:

$$\Delta E (+) = E [MP4/6 - 311 + G (d, p)] - E [MP4/6 - 311G (d, p)] \quad (2.30)$$

calculando así la contribución de las funciones difusas a la energía total.

$$\Delta E (2df) = E [MP4/6 - 311 + G (2df, p)] - E [MP4/6 - 311G (d, p)] \quad (2.31)$$

estimando las contribuciones de funciones de polarización de alto momento angular en átomos pesados.

$$\Delta E(QCI) = E[QCISD(T)/6-311G(d,p)] - E[MP4/6-311G(d,p)] \quad (2.32)$$

poniendo de manifiesto las contribuciones de correlación ligeramente superior al cuarto orden obtenidas con el método MP4.

Las dos primeras correcciones siempre serán negativas, pues implican un aumento de base en el mismo método, pero la tercera corrección puede ser tanto positiva como negativa, pues ninguno de los dos métodos utilizados son variacionales.

Considerando la energía obtenida a nivel $E[MP4/6-311G(d,p)]$ como E_0 , vamos a sumar a esta energía las tres correcciones, así como la corrección ZPE convenientemente escalada y por último la llamada corrección $\Delta E(HLC)$ (High Level Correction), que es una corrección a la energía obtenida de forma semiempírica y que es:

$$\Delta E(HLC) = -5,95n_\beta - 0,19n_\alpha \quad (2.33)$$

donde n_α y n_β son el número de electrones de valencia α y β respectivamente, siendo considerados los electrones desapareados electrones α .

Esta corrección es necesaria para tener en cuenta que la energía de correlación entre dos electrones apareados converge muy lentamente al aumentar los números cuánticos angulares de las funciones de base. Los coeficientes han sido calculados exigiendo que la energía final sea exacta para el átomo y la molécula de hidrógeno. Esta corrección provoca que este método no sea puramente *ab initio*, no obstante es muy necesaria en bastantes casos, aun siendo del orden de miliHartrees.

Si estamos calculando energías relativas de los mínimos de una hipersuperficie, esta corrección se puede obviar ya que no depende de la geometría de la molécula, presentando todos los mínimos la misma corrección.

La energía a nivel G1 es entonces:

$$E(G1) = E_0 + \Delta E(+) + \Delta E(2df) + \Delta E(QCI) + ZPE_{esc} + \Delta E(HLC) \quad (2.34)$$

y es una buena aproximación a la obtenida en un cálculo del tipo QCISD(T) / 6-311+G(2df,p) altamente costoso en la mayoría de los sistemas.

Gaussian - 2.

Este método[83] nació como una mejora de las deficiencias encontradas en el método Gaussian - 1, de tal manera que:

1) Se mejoró la incorrección por aditividad de las funciones difusas y de las funciones de polarización de alto momento angular $\Delta e(+)$ y $\Delta E(2df)$ respectivamente, mejorando la descripción de las especies cargadas.

2) Se añadió una función d en átomos pesados y una función p en el hidrógeno, describiendo mucho mejor algunas moléculas hipervalentes.

3) La corrección ΔE (HLC) se determinó mediante un ajuste con las energías de atomización experimentales de 55 moléculas, en vez de ajustar las energías del Hidrógeno atómico y molecular exclusivamente.

El método G2 lo que introduce es una mejora, una corrección a nivel MP2 de la energía G1, dividiéndose esta corrección en dos, Δ_1 y Δ_2 , la primera corrigiendo la no aditividad en funciones difusas y de alta polarización causada por la separación en la misma de los conjuntos de base:

$$\Delta_1 = \Delta(+2df) - \Delta(+)-\Delta(2df) \quad (2.35)$$

donde estas correcciones son:

$$\Delta(+2df) = E[MP2/6-311+G(2df,p)] - E[MP2/6-311G(d,p)] \quad (2.36)$$

$$\Delta(+)=E[MP2/6-311+G(d,p)]-E[MP2/6-311G(d,p)] \quad (2.37)$$

$$\Delta(2df)=E[MP2/6-311G(2df,p)]-E[MP2/6-311G(d,p)] \quad (2.38)$$

En la segunda parte de la corrección de la energía G1, Δ_2 , lo que se hace es añadir más funciones de polarización para átomos pesados y p para los hidrógenos:

$$\Delta_2 = E[MP2/6-311+G(3df,2p)] - E[MP2/6-311G(d,p)] \quad (2.39)$$

De tal manera que el único cálculo que hay que realizar para esta corrección es la evaluación de la energía MP2/6-311+G(3df,2p), quedándonos que la energía a nivel G2 es:

$$E(G2) = E(G1) + \Delta + 1,14n_{pair} \quad (2.40)$$

siendo $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$ y n_{pair} el número de pares electrónicos de valencia.

Este método proporciona energías comparables a las obtenidas a nivel QCISD(T)/6-311+G(3df,2p), pero con un gasto significativamente menor.

Gaussian - 2 MP2.

El método G2MP2[84] es una variación del método G2 que introduce un ahorro en el cálculo al utilizar un conjunto de cálculos menos costoso que en el método G2 y penalizando sólo ligeramente su poder predictivo.

La energía G2MP2 se obtiene también mediante la adición de diferentes cálculos, que son:

$$E(G2MP2)=E[MP4(FC)/6-311G(d,p)//MP2(FULL)/6-31G(d)] + \Delta E(QCI) + \Delta E(+3df,2p) + \Delta E(HLC) + \Delta ZPE$$

Donde:

$$\Delta E(QCI)=E[QCISD(T,FC)/6-311G(d,p)//MP2(FULL)/6-31G(d)] - E[MP4(FC)/6-311G(d,p)//MP2(FULL)/6-31G(d)]$$

$$\Delta E(+3df,2p)=E[MP2(FC)/6-311+G(3df,2p)//MP2(FULL)/6-31G(d)] - E[MP2(FC)/6-311G(d,p)//MP2(FULL)/6-31G(d)]$$

$$\Delta E(HLC)=0.19n_{\beta}-4.81n_{\alpha}$$

$\Delta ZPE=0.8929 * ZPE[HF/6-31G(d)]$ teniendo que n_{α} y n_{β} son, respectivamente, el número de electrones de valencia alfa y beta.

La forma de realizar este método de forma eficiente es mediante la secuencia de cálculos:

1. Optimización y cálculo de frecuencias a nivel de teoría HF/6-31G(d).
2. Optimización a nivel de teoría MP2(FULL)/6-31G(d).
3. Cálculo único QCISD(T,FC)/6-311G(d,p)//MP2(FULL)/6-31G(d).
4. Cálculo único MP2(FC)/6-311+G(3df,2p)//MP2(FULL)/6-31G(d).

Validez de los métodos G1 y G2.

Ambos métodos proporcionan energías de sistemas próximos al equilibrio con errores pequeños respecto al experimento. Hay que tener en cuenta que la suposición de aditividad es eso, una suposición no demostrada salvo en la comparación de la energía con la obtenida a nivel QCISD(T), resultando en algunos casos que esta suposición de aditividad no es correcta, pero siendo una suposición altamente satisfactoria en la mayoría de los casos estudiados, y con una clara ventaja ya que estos cálculos son mucho menos costosos que los cálculos QCI.

Algunos autores han indicado que el método QCISD(T) no es mucho mejor que el MP4(SDTQ), no obstante la no inclusión de la contribución QCISD(T) en la energía MP2 introduce mayores desviaciones a los valores experimentales de la energía, además estos mismos autores han indicado que la inclusión de los métodos perturbativos Möller-Plesset introducen una desventaja en los métodos Gaussian debido a la convergencia lenta de estos métodos donde la contaminación de spin en la función de onda UHF es significativa, introduciendo por tanto errores. Además estos métodos "Gaussian type" presentan errores cuando las geometrías estudiadas distan del equilibrio, estando indicados para estos casos otro tipo de métodos como por ejemplo los métodos multiconfiguracionales.

2.6. Teoría del Funcional de la Densidad.

2.6.1. Introducción.

Según el llamado primer teorema de Hohenberg y Kohn[79], cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser

calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.

Gracias a este teorema surgió lo que se denomina Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), un método alternativo a los métodos *ab initio* convencionales que introduce efectos de correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica, pero con un gasto computacional mucho menor.

Nosotros, gracias a este método, podemos obtener la energía del estado fundamental de un sistema polieletrónico a partir de la densidad electrónica, constituyendo la base fundamental de este método el uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de esta energía. El problema es que la fórmula exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y por ello tenemos que recurrir al empleo de expresiones aproximadas, de tal forma que este método no es aceptado por muchos autores como un método *ab initio*, si bien tampoco podríamos considerarle un método semiempírico pues las aproximaciones utilizadas no son tantas como en estos últimos.

El principal inconveniente de la teoría del funcional de la densidad es que para los sistemas donde se obtienen resultados erróneos no tenemos una forma sistemática para mejorarlos, no obstante, aun con esta limitación, este tipo de métodos se han extendido enormemente al obtener excelentes resultados a un coste computacional mínimo en comparación con los habituales métodos *ab initio*.

2.6.2. Funciones de densidad.

Para poder entender el método DFT, debemos conocer primero algunos conceptos previos de las funciones y matrices de densidad[78, 79].

Si consideramos un sistema de N electrones descrito por una función de onda $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$, el producto $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$ expresa la probabilidad de encontrar el electrón 1 entre \vec{x}_1 y $\vec{x}_1 + d\vec{x}_1$ el 2 entre \vec{x}_2 y $\vec{x}_2 + d\vec{x}_2$, ... y el N entre \vec{x}_N y $\vec{x}_N + d\vec{x}_N$.

La probabilidad de encontrar el electrón 1 entre \vec{x}_1 y $\vec{x}_1 + d\vec{x}_1$, independientemente de donde se encuentre el resto, vendrá dada por:

$$d\vec{x}_1 \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.41)$$

y dado que los electrones son indistinguibles, podremos obtener la probabilidad de encontrar un electrón entre \vec{x}_1 y $\vec{x}_1 + d\vec{x}_1$, independientemente de donde se encuentre el resto, mediante la expresión:

$$\rho(\vec{x}_1) = Nd\vec{x}_1 \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.42)$$

donde $\rho(\vec{x})$ es la denominada función de densidad. Si integramos respecto a la coordenada de espín obtenemos la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, que puede determinarse experimentalmente mediante la técnica de rayos X:

$$\rho(\vec{r}_1) = \int \rho(\vec{x}_1) ds_1 = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.43)$$

dado que Ψ está normalizada:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.44)$$

En un sistema con N electrones, podremos hacer la distinción entre electrones de espín α y electrones de espín β , teniendo por tanto N_α electrones α y N_β electrones β , de tal forma que podremos definir las densidades electrónicas correspondientes a los electrones α y β por separado, $\rho^\alpha(\vec{r})$ y $\rho^\beta(\vec{r})$:

$$\rho^\alpha(\vec{r}_1) = N_\alpha \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.45)$$

$$\rho^\beta(\vec{r}_1) = N_\beta \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.46)$$

que nos dan, respectivamente, las probabilidades de encontrar un electrón α o β entre \vec{r}_1 y $\vec{r}_1 + d\vec{r}_1$.

La denominada densidad de espín la calcularemos entonces mediante la diferencia $\rho^S(\vec{r}) = \rho^\alpha(\vec{r}) - \rho^\beta(\vec{r})$. Si tenemos que $\rho^S(\vec{r}) \geq 0$ estamos ante un exceso de densidad α en el punto \vec{r} . Los acoplamientos de contacto de Fermi se pueden calcular teóricamente con la densidad de espín sobre un átomo, y pueden compararse con valores experimentales obtenidos mediante la técnica de resonancia de espín electrónica (ESR).

También podemos tener:

$$d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (2.47)$$

que nos da la probabilidad de encontrar al electrón 1 entre \vec{x}_1 y $\vec{x}_1 + d\vec{x}_1$ y al 2 entre \vec{x}_2 y $\vec{x}_2 + d\vec{x}_2$, independientemente de dónde se encuentren el resto.

La densidad de segundo orden, $\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$, la definimos entonces:

$$\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (2.48)$$

donde $N(N-1)$ son las parejas de electrones posibles que se pueden formar, y dado que los electrones son indistinguibles, $\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$ nos proporciona directamente la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera entre \vec{x}_1 y $\vec{x}_1 + d\vec{x}_1$ y otro entre \vec{x}_2 y $\vec{x}_2 + d\vec{x}_2$.

Si integramos respecto a las variables de espín, obtenemos la densidad bielectrónica o función de pares:

$$\gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int \gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) ds_1 ds_2 \quad (2.49)$$

que nos da la probabilidad de encontrar dos electrones cualesquiera, uno entre \vec{r}_1 y $\vec{r}_1 + d\vec{r}_1$ y el otro entre \vec{r}_2 y $\vec{r}_2 + d\vec{r}_2$ bajo cualquier combinación de espín $(\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta)$.

La función de pares también la podemos separar en las cuatro combinaciones de espín:

$$\gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \gamma_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \gamma_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \gamma_2^{\beta\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \gamma_2^{\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.50)$$

donde:

$$\begin{aligned} \gamma_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N_\alpha(N_\alpha - 1) \int & \Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \\ & \Psi^*(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) ds_1 ds_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \end{aligned} \quad (2.51)$$

es la densidad de probabilidad de encontrar dos electrones α en las posiciones delimitadas por los vectores \vec{r}_1 y $\vec{r}_1 + d\vec{r}_1$ y \vec{r}_2 y $\vec{r}_2 + d\vec{r}_2$. De forma similar tenemos para $\gamma_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:

$$\begin{aligned} \gamma_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N_\alpha N_\beta \int & \Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Psi^*(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \\ & ds_1 ds_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \end{aligned} \quad (2.52)$$

2.6.3. Matrices de densidad.

Muchas veces es necesario trabajar con la matriz de densidad de primer orden o de Fock-Dirac[78, 79]:

$$\rho_1(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots \vec{x}_N \quad (2.53)$$

si integramos respecto a la coordenada de espín, obtenemos la denominada matriz densidad reducida de primer orden:

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) = \int \rho_1(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) ds_1 ds'_1 \quad (2.54)$$

Los elementos de las matrices densidad no tienen significado físico, a diferencia de las funciones densidad, salvo los términos diagonales, que en el caso de la matriz densidad reducida de primer orden coinciden con la densidad electrónica.

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = \rho_1(\vec{r}_1) \geq 0 \quad (2.55)$$

La suma de los elementos diagonales de la matriz densidad reducida de primer orden, que es una integral por el carácter continuo de los índices de la matriz, nos da el número total de electrones tal como se desprende de la ecuación:

$$\text{tr} \rho_1 = \int \rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \int \rho(\vec{r}_1) = N \quad (2.56)$$

Que se utilice estas matrices de densidad es debido a que muchas propiedades de los sistemas polielectrónicos, y en particular la energía, pueden expresarse en función de la función de la matriz densidad de primer orden y de la densidad bielectrónica.

De forma análoga podemos definir matrices densidad de orden superior a uno, siendo la más interesante la matriz densidad de segundo orden:

$$\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}_1', \vec{x}_2') = N(N-1) \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2', \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (2.57)$$

Obteniendo la matriz densidad reducida de segundo orden si integramos respecto a las coordenadas de espín:

$$\gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int \gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}_1', \vec{x}_2') ds_1 ds_1' ds_2 ds_2' \quad (2.58)$$

donde, al igual que en el caso anterior, solamente los términos diagonales tienen significado físico, siendo la traza de la matriz el número total de pares de electrones:

$$\gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.59)$$

$$\text{tr} \gamma_2 = \int \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \int \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N(N-1) \quad (2.60)$$

2.6.4. Teoremas de Hohenberg y Kohn.

Primer teorema.

Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable

puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental[79].

Primero demostraremos, por deducción al absurdo, que dada una densidad $\rho(\vec{r})$ el potencial externo queda determinado excepto en una constante aditiva.

Suponiendo que tenemos un estado no degenerado y para él la densidad exacta, $\rho(\vec{r})$, asumimos que la densidad puede obtenerse partiendo de dos potenciales externos (electrón-núcleo) diferentes ($v_1(\vec{r})$ y $v_2(\vec{r})$) que generan por tanto dos hamiltonianos diferentes \hat{H}_1 y \hat{H}_2 y que tienen, para el estado fundamental, dos funciones de onda diferentes Ψ_1 y Ψ_2 , que generan dos energías distintas $E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle$ y $E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle$.

Si calculamos el valor esperado de la energía de Ψ_2 con el hamiltoniano \hat{H}_1 , observando el principio variacional, tenemos:

$$E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.61)$$

a su vez, y de la misma forma, podemos calcular el valor esperado de la energía de Ψ_1 con el hamiltoniano \hat{H}_2 :

$$E_2 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int \rho(\vec{r}) [v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.62)$$

si sumamos estas dos expresiones, nos queda la desigualdad:

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (2.63)$$

que es absurdo, demostrando por tanto que el potencial externo queda totalmente determinado por la densidad, excepto en una constante aditiva, ya que la suma de una constante al operador hamiltoniano deja inalteradas las funciones propias, y por tanto la densidad.

Como $\rho(\vec{r})$ determina el número total de electrones del sistema según (2.44) y también fija el potencial según este primer teorema, podemos concluir que determina el hamiltoniano (excepto en una constante aditiva) y la función del estado fundamental, y por lo tanto todas las propiedades observables de este estado fundamental.

Hay que tener en cuenta que esto es cierto para estados fundamentales no degenerados y cuando la densidad sea N-representable y v-representable, es decir, que sea una función definida positiva en todo el espacio y que su integral debe ser igual al número total de electrones del sistema, y que exista un potencial externo a partir del cual se puede derivar la densidad respectivamente.

Para los casos en los que el teorema es válido, tenemos:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] (+V_{NN}) \quad (2.64)$$

Segundo teorema.

La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

Podemos demostrar este segundo teorema utilizando el primero, donde se nos dice que dos densidades definen un hamiltoniano diferente, y por tanto una función de onda correspondiente a cada uno de los hamiltonianos:

Si trabajamos con una densidad de prueba y la densidad exacta, tenemos:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) \rightarrow \tilde{v}_n(\vec{r}) \rightarrow \tilde{H} \rightarrow \tilde{\Psi} \quad (2.65)$$

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow v_n(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \quad (2.66)$$

y si calculamos la energía para ambas densidades:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) \rightarrow \langle \tilde{\Psi} | \tilde{H} | \tilde{\Psi} \rangle = E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (2.67)$$

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 \quad (2.68)$$

y como consecuencia del principio variacional:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (2.69)$$

Por lo tanto hemos obtenido así un principio variacional para la energía dentro de la teoría del funcional de la densidad, de tal manera que cualquier densidad de prueba da una energía superior o igual a la energía exacta del estado fundamental. Por consiguiente, para obtener la densidad exacta del estado fundamental, tendremos que encontrar la densidad que minimiza la energía:

$$\left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (2.70)$$

Formulación de Levy restringida.

Mediante esta formulación eliminamos dos requerimientos del primer teorema de Hohenberg y Kohn, a saber, que la densidad sea v-representable y que no se puedan dar estados fundamentales degenerados.

Supongamos un conjunto de funciones $\{\Psi_{\rho_0}\}$ que integran ρ_0 , que es la densidad exacta del estado fundamental, Ψ_0 .

Según el principio variacional:

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{H} | \Psi_{\rho_0} \rangle > \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad (2.71)$$

de tal manera:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\rho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle + \int \rho_0(\vec{r}) v_n(\vec{r}) d\vec{r} > \\ \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \int \rho_0(\vec{r}) v_n(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.72)$$

Dado que ambas funciones de onda conducen por integración a la misma densidad, los términos de interacción electrón-núcleo son idénticos, quedándonos:

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle > \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \quad (2.73)$$

Por lo tanto, del conjunto de funciones de onda que por integración dan ρ_0 , Ψ_0 es la que minimiza el valor esperado de $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$. Así podemos determinar Ψ_0 únicamente a partir del conocimiento de ρ_0 , por minimización restringida, dentro del conjunto de funciones de onda que por integración dan ρ_0 ($\{\Psi_{\rho_0}\}$), del valor esperado de $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$:

$$F_{HK}[\rho] = \text{Min}_{\Psi \rightarrow \Psi_{\rho_0}} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.74)$$

de tal forma vemos que existe una correspondencia biunívoca entre ρ_0 y Ψ_0 sin necesidad de pasar por $v(\vec{r})$, presentando otra demostración del primer teorema de Hohenberg y Kohn, pero sin la restricción de que ρ_0 sea v-representable. La condición que tenemos es que ρ_0 sea N-representable, pero tenemos que darnos cuenta que esta condición es más fácil de cumplir ya que sabemos en qué condiciones la densidad es N-representable.

Como en nuestra búsqueda restringida nos limitamos a una de las funciones degeneradas (la que corresponde a la densidad que nos interesa), los estados degenerados dejan de ser un problema. Para dos estados degenerados con funciones de onda Ψ_1 y Ψ_2 tenemos:

$$\rho_1(\vec{r}) \rightarrow v_n(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_1 \quad (2.75)$$

$$\rho_2(\vec{r}) \rightarrow v_n(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_2 \quad (2.76)$$

en la formulación de Hohenberg y Kohn no se puede establecer la relación biunívoca directamente entre ρ_1 y Ψ_1 ya que, al pasar por un potencial idéntico, ésta se pierde. Utilizando la formulación de Levy restringida esto es posible dado que restringimos la minimización al conjunto de funciones Ψ que por integración dan ρ_1 (no encontrándose entre ellas Ψ_2 que por integración da ρ_2) generalizando por tanto esta formulación el primer teorema de Hohenberg y Kohn a estados fundamentales degenerados.

Extensión a estados excitados.

Si nos restringimos el conjunto de funciones de prueba que se utilizan en el procedimiento variacional a funciones de la simetría y la multiplicidad de espín adecuadas, la demostración de la validez de la teoría del funcional de la densidad para el estudio del estado excitado más bajo en energía de una determinada simetría y/o espín es semejante al caso anterior. A través de la minimización de la energía se llega al estado más bajo en energía de aquella simetría y multiplicidad. Utilizando los mismos argumentos que en el caso anterior, y partiendo del conjunto de funciones de simetría λ que por integración dan ρ_λ , $\{\Psi_{\rho_\lambda}^\lambda\}$, la obtención de la función de onda asociada a la densidad ρ_λ requiere la minimización restringida de:

$$F_{HK}^\lambda[\rho] = \text{Min}_{\Psi \rightarrow \Psi_{\rho_\lambda}^\lambda} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.77)$$

Ecuación fundamental.

Cuando minimizamos el funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica lo debemos hacer asegurando la conservación de la N-representabilidad durante el proceso de optimización, lo que se logra aplicando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, con la restricción: $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N = 0$. Para ello construimos la función:

$$E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \quad (2.78)$$

siendo μ el coeficiente indeterminado de Lagrange, que posee el significado de un potencial químico. Minimizamos entonces a continuación:

$$\delta \left[E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (2.79)$$

y teniendo en cuenta la definición del diferencial de un funcional:

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (2.80)$$

tenemos:

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \mu \int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (2.81)$$

y si agrupamos:

$$\int \left\{ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right\} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (2.82)$$

que nos proporciona la condición de minimización restringida y permite obtener el valor de μ en el mínimo:

$$\mu = \frac{\delta E_v [\rho]}{\delta \rho (\vec{r})} = v_n (\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK} [\rho]}{\delta \rho (\vec{r})} \quad (2.83)$$

siendo esta ecuación conocida como ecuación fundamental de la teoría del funcional de la densidad.

2.6.5. El método de Kohn y Sham.

Mediante la ecuación (2.83) podemos minimizar la energía y determinar la densidad del estado fundamental. El problema fundamental es que no se conoce con exactitud la expresión que relaciona F_{HK} con la densidad, concretamente $T[\rho]$ es lo que no se conoce con suficiente precisión. Si conocemos la función de onda, la energía cinética se puede calcular fácilmente, por ello, basándose en $T[\Psi]$ para una función monodeterminantal, Kohn y Sham propusieron un método para calcular la energía a partir de la densidad electrónica[79]:

Como sistema de referencia utilizaremos un sistema de N electrones que no interaccionan entre ellos y que se mueven bajo un potencial externo $v_s(\vec{r})$. El potencial $v_s(\vec{r})$ posee la propiedad de que aplicado al sistema genera una función de onda Ψ_s que tiene la misma densidad que la del sistema real. Para este sistema ideal, el método Hartree Fock es exacto dado que al no haber interacciones electrón-electrón (aunque sí que se presentan interacciones coulómbicas electrón-núcleo), la aproximación orbital que conduce a las ecuaciones Hartree Fock proporciona el resultado exacto. El hamiltoniano por tanto es:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + \sum_{i=1}^N \hat{v}_s(i) \quad (2.84)$$

siendo la función de onda exacta de este sistema el determinante de Slater:

$$\Psi_s = \frac{q}{\sqrt{N!}} |\chi_1(1) \chi_2(2) \chi_3(3) \dots \chi_N(N)| \quad (2.85)$$

resolviendo las ecuaciones de Hartree Fock, obtenemos los orbitales moleculares de este determinante:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (2.86)$$

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.87)$$

y para este sistema tenemos que la densidad exacta y la energía cinética exacta son:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\chi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.88)$$

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{oc}} \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle \quad (2.89)$$

La ecuación fundamental de la teoría del funcional de la densidad (2.83) cuya resolución llevaría a la densidad (2.88) es:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) = \mu \quad (2.90)$$

con

$$E_v[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{oc}} \varepsilon_i = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_s(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.91)$$

Y en un sistema real, en el que los N electrones interaccionan, la ecuación de la energía $E_v[\rho]$ tiene la forma:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_n(\vec{r}) d\vec{r} + V_{ee}[\rho] \quad (2.92)$$

siendo diferentes, obviamente, la energía cinética exacta para el sistema real $T[\rho]$ y la correspondiente al sistema de referencia $T_s[\rho]$. Sólomente en el caso en el que la solución Hartree Fock sea exacta son idénticas.

A la expresión de la energía del sistema real (2.92) podemos incluir $T_s[\rho] - T_s[\rho] + J[\rho] - J[\rho]$ sin que esta varíe:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_n(\vec{r}) d\vec{r} + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.93)$$

donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética de los electrones en un sistema que tienen la misma densidad que la del sistema real, pero en el que no se dan interacciones electrón-electrón. A su vez $J[\rho]$ es la energía de repulsión coulombica que viene dada por:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.94)$$

La agrupación que hemos tenido en cuenta en la ecuación (2.93) la hemos realizado teniendo en cuenta que:

$T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$ es la diferencia entre la energía cinética del sistema real y la del sistema de referencia, que recibe el nombre de energía cinética de correlación y $W_{XC}[\rho] = V_{ee}[\rho] - J[\rho]$ es la energía de correlación-intercambio de la parte electrónica. $T_c[\rho]$ y $W_{XC}[\rho]$ se agrupan normalmente teniendo la denominada energía de correlación-intercambio total $E_{XC}[\rho]$:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + W_{XC}[\rho] \quad (2.95)$$

donde están contenidas todas las contribuciones a la energía para las que no tenemos una expresión sencilla en función de la densidad electrónica. Encontramos en particular en $E_{XC}[\rho]$ la energía de intercambio, la energía de correlación, la parte de la energía cinética necesaria para corregir $T_s[\rho]$ y la corrección a la auto-interacción introducida al calcular la repulsión electrónica a partir de la expresión (2.94). Para $E_{XC}[\rho]$ tendremos:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{XC}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.96)$$

De tal forma la ecuación de la energía la podemos reescribir como:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.97)$$

Y la aplicación de la ecuación fundamental de la teoría del funcional de la densidad nos lleva a:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_n(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (2.98)$$

si definimos el potencial de Coulomb como:

$$\phi(\vec{r}) = v_n(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (2.99)$$

y el potencial de correlación-intercambio según:

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.100)$$

tenemos:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + (\phi(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r})) = \mu \quad (2.101)$$

o bien:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}) = \mu \quad (2.102)$$

2.7. Átomos en moléculas.

Dentro de lo que podemos llamar Química tradicional o mejor dicho, Química no teórica, no es extraña la diferenciación de los átomos dentro de las moléculas así como, casi de manera más importante, la separación de las propiedades de un átomo o conjunto de átomos (grupo) dentro de una molécula, pudiéndose por tanto estudiar las propiedades de los alcoholes, ácidos, etc. Sin embargo para la Química cuántica no existe tal separación, en sentido estricto, en una molécula, sino un número de núcleos y electrones con unas propiedades que se pueden obtener gracias a la resolución de la ecuación de Schrödinger.

Dado que ambas formulaciones son altamente necesarias dentro de los estudios relacionados con la Química, es decir, es de gran ayuda el estudio de propiedades de ciertos grupos pero también obtenemos unos resultados altamente satisfactorios dentro del marco de la Química Cuántica, lo que podemos hacer es, dentro de este último formalismo, gracias a un estudio topológico[3], un reparto de las propiedades globales de la entidad que estamos estudiando, pudiendo por tanto diferenciar dentro de una estructura molecular, partes individuales con propiedades individuales que llamamos átomos y/o grupos.

Esta separación asociada a características topológicas de la densidad electrónica debe ser coherente de tal manera que ofrezca una correspondencia entre la Química no teórica y la Química teórica, de tal manera hay que tener en cuenta que:

- 1) Si estudiamos una propiedad A, la suma sobre todos los átomos tiene que conducir al valor medio molecular de la propiedad. Además hay que tener en cuenta que existen ciertas propiedades de ciertas agrupaciones atómicas que deben ser transferibles de una estructura molecular a otra, es decir, las propiedades de los alcoholes aparecen en las estructuras con la agrupación de átomos OH.

- 2) Cuando tenemos dos elementos idénticos dentro de una molécula, estos contribuyen a una misma propiedad de forma equivalente, es decir, dos grupos ácido equivalentes poseen propiedades equivalentes en cuanto a acidez, de tal manera que esto hay que tenerlo muy en cuenta al desarrollar una teoría.

R. F. W. Bader propuso un análisis topológico de la función densidad de carga que ahora es muy utilizado y conocido como método de Bader, y de un modo más correcto como teoría AIM (Atoms In Molecules). En él se consigue una definición rigurosa del concepto átomo dentro de una molécula, respetando los principios de la mecánica cuántica y considerando los dos puntos anteriormente citados. En este método la separación de un átomo se consigue mediante las propiedades topológicas de la distribución de carga molecular, de tal manera que hacemos una separación espacial gracias a las propiedades de esta.

Como este método está basado en la densidad de carga, cuando pasamos de un sistema molecular a otro, la distribución de carga que tiene un átomo

presente en ambas moléculas no tiene por qué ser la misma, pues el entorno es distinto y por tanto la aportación que hace este átomo a una misma propiedad no tiene por qué ser igual en ambas moléculas ni mucho menos, pudiendo por tanto estudiar la relación del cambio en la distribución de carga, gracias al nuevo entorno, con la diferente aportación de este elemento a la propiedad estudiada en ambos sistemas.

La densidad de carga se define como

$$\rho(\vec{r}) = \int |\Psi|^2 d\tau \quad (2.103)$$

donde integramos sobre las coordenadas de todos los electrones salvo de uno, siendo entonces una función monoeléctronica que depende paramétricamente de 3M coordenadas (coordenadas nucleares), siendo por tanto un campo escalar definido sobre un espacio tridimensional si tenemos una configuración fija de los átomos, y son los puntos críticos de este campo escalar los que van a poner de manifiesto las propiedades topológicas que estamos buscando para diferenciar las partes de una molécula.

Cuando nos referimos a los puntos críticos nos referimos a los puntos donde se anula la primera derivada de esta función de densidad,

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = 0 \rightarrow \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial x} = \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial y} = \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial z} = 0 \quad (2.104)$$

teniendo por tanto máximos, mínimos y puntos de silla distinguidos con la segunda derivada de la función de densidad, es decir, calculando su hessiano en el punto donde su primera derivada es nula.

La matriz del hessiano la calculamos como:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.105)$$

definiendo entonces la Laplaciana de la densidad de carga como la traza de esta matriz:

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z^2} \quad (2.106)$$

que es invariante frente a una rotación del sistema de coordenadas, es decir, es independiente del sistema de ejes escogido.

Si diagonalizamos la matriz del hessiano podemos definir los ejes principales como los autovectores resultantes de esta diagonalización, mientras que los autovalores los llamamos curvaturas, que son las que caracterizan al punto crítico en cuestión. El número de estos valores que son distintos de cero lo llamamos rango de un punto crítico, w , y la suma algebraica de los signos de los autovalores de la matriz del hessiano lo llamamos signatura,

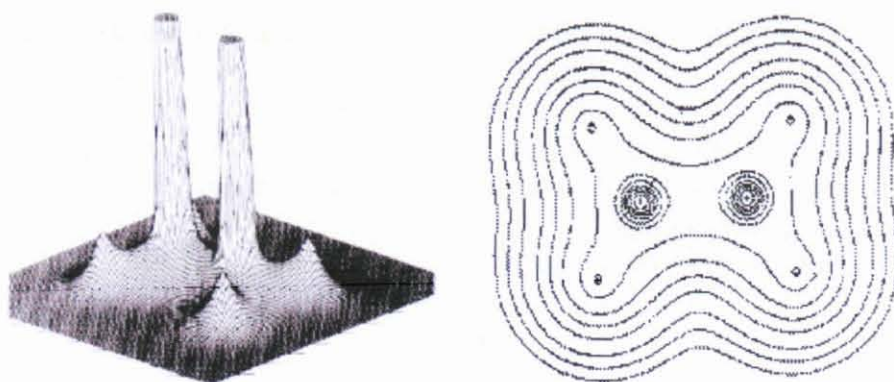


Figura 2.1: Densidad electrónica en el plano que contiene los dos carbonos y los cuatro núcleos de hidrógeno para la molécula de eteno, tanto en una proyección en tres dimensiones como en un mapa de contorno. Los máximos absolutos en $\rho(\vec{r})$ de las posiciones de los núcleos de carbono han sido truncados debido a los altos valores que alcanzan.

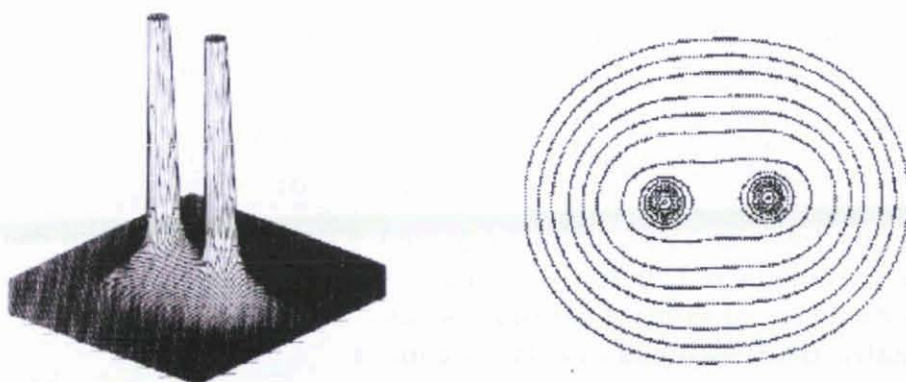


Figura 2.2: Densidad electrónica para la molécula de eteno para el plano obtenido por una rotación de noventa grados sobre el eje C-C, que contiene solamente los núcleos de carbono representada tanto en una proyección en tres dimensiones como en un mapa de contorno. Los máximos absolutos en $\rho(\vec{r})$ de las posiciones de los núcleos de carbono han sido truncados debido a los altos valores que alcanzan.

s, de tal manera que cada punto crítico tiene un rango y una signatura, es decir, tiene una etiqueta de la forma (w,s).

Si obtenemos un punto crítico con rango menor que tres decimos que está degenerado y es inestable, es decir, un pequeño cambio en la densidad de carga puede hacerle evolucionar a un punto no degenerado, que son aquellos puntos críticos con rango tres, este pequeño cambio en la densidad puede ser, por ejemplo, un desplazamiento de los núcleos. Estos puntos que acabamos de describir son llamados puntos de catástrofe y aparecen cuando se producen cambios en la estructura molecular.

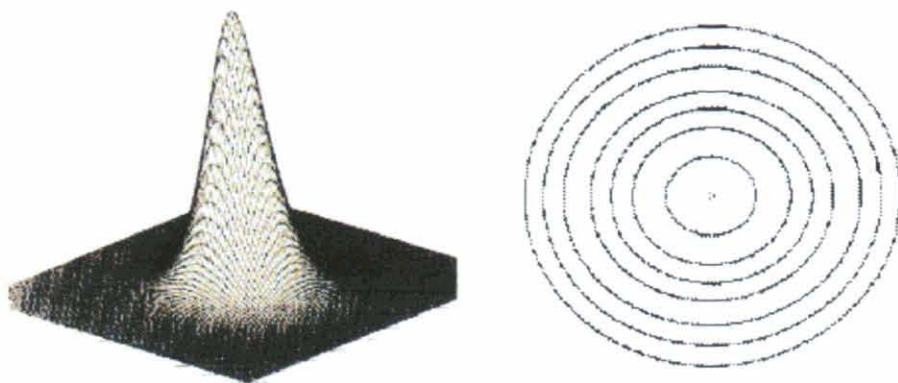


Figura 2.3: Densidad electrónica para la molécula de eteno para un plano perpendicular al eje C-C en su punto medio. Lo que podemos ver representado tanto en una proyección en tres dimensiones como en un mapa de contorno es un máximo que corresponde al punto de silla visto en la figura 2.1. El punto muestra dos curvaturas negativas perpendiculares a este eje y una positiva a lo largo del eje.

Los puntos interesantes en nuestros estudios son los que tienen rango tres, y vamos entonces a clasificar estos puntos según su signatura, es decir, según el número de autovalores negativos que presente.

Tenemos por tanto cuatro situaciones, que son aquellas con signaturas -3, -1, 1 y 3, es decir, aquellos puntos críticos con etiquetas (3,-3), (3,-1), (3,1) y (3,3):

1) Punto crítico con signatura (3,-3).

La función densidad, al tener los tres autovalores negativos, es máxima en todas las direcciones del espacio, y por tanto es un máximo local, estando estos puntos asociados a las posiciones de los núcleos.

2) Punto crítico con signatura (3,-1)

Estos puntos presentan dos curvaturas negativas en el campo escalar que estamos estudiando, es decir, estamos tratando con los puntos de enlace donde la densidad es un mínimo en el eje que corresponde a dicho enlace, es decir, la curvatura positiva corresponde a la línea que une los dos átomos, y las curvaturas negativas son causadas por las otras dos dimensiones, donde tenemos que la función de densidad es máxima.

3) Punto crítico con signatura (3,1)

Estos puntos representan el concepto de anillo, es decir, estamos ante una situación con dos curvaturas positivas y una negativa. Si analizamos el caso de un ciclopropano, si avanzamos por la dirección del plano del anillo nos encontramos con un aumento de la densidad de carga, tenemos por tanto que en esta dirección es un mínimo la función de densidad, sin embargo si nos movemos por la línea perpendicular al plano del anillo nos encontramos con menos carga, de tal manera que la función de densidad en esta dirección corresponde al máximo, al autovalor negativo.

4) Punto crítico con signatura (3,3)

Como tiene las tres curvaturas positivas quiere decir que la función de densidad es mínimo en cualquier dirección, es decir, aumenta sea cual sea la dirección en la cual nos desplazemos. Esto por ejemplo lo encontramos en el centro de un cubo formado por átomos de Carbono (Cubano).

Gracias a la fórmula de Poincaré-Hopf podemos saber el número de puntos críticos que podemos encontrar dado un número n finito de átomos:

$$n - b + r - c = 1 \quad (2.107)$$

donde b es el número de enlaces, r es el número de anillos y c el número de cajas.

2.7.1. Campo vectorial.

A la hora de interpretar las propiedades de un sistema es bueno conocer el campo vectorial asociado a la densidad de carga del cual habíamos hablado con anterioridad. Para ello consideremos dos puntos definidos por \vec{r}_1 y \vec{r}_2 de un campo de gradiente separados por una distancia Δl .

Cuando $\Delta l \rightarrow 0$ tenemos:

$$\frac{d(\vec{r})}{dl} = \lim_{\Delta l \rightarrow 0} \frac{(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}{\Delta l} = \lim_{\Delta l \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{r}}{\Delta l} \quad (2.108)$$

que es el vector unitario tangente a la curva definida por la sucesión de vectores \vec{r}_k , por lo tanto es la dirección del vector $\nabla \rho(r)$ en ese punto:

$$\frac{d\vec{r}}{dl} = \frac{\vec{\nabla} \rho(\vec{r})}{|\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|} \quad (2.109)$$

si definimos:

$$ds = \frac{dl}{|\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|} \quad (2.110)$$

entonces nos queda:

$$\frac{d\vec{r}(s)}{ds} = \vec{\nabla} \rho(\vec{r}(s)) \quad (2.111)$$

y las curvas que satisfacen esta ecuación se denominan líneas de gradiente, que son perpendiculares a las líneas de densidad constante, de tal forma que proporcionan la forma del campo vectorial asociado al campo escalar, y los límites de estas líneas se definen como:

$$w(r) = \lim_{s \rightarrow +\inf} \vec{r}(s) \quad (2.112)$$

$$\alpha(r) = \lim_{s \rightarrow -\inf} \vec{r}(s) \quad (2.113)$$

donde $\alpha(r)$ es el origen de las líneas de gradiente y $w(r)$ es el término de las mismas. Las líneas de gradiente parten de puntos críticos con algún autovalor del hessiano positivo o del infinito y terminan en puntos críticos con autovalores negativos, de tal forma que en los puntos con signatura $(3,-3)$ mueren líneas de gradiente al igual que en los puntos críticos $(3,3)$.

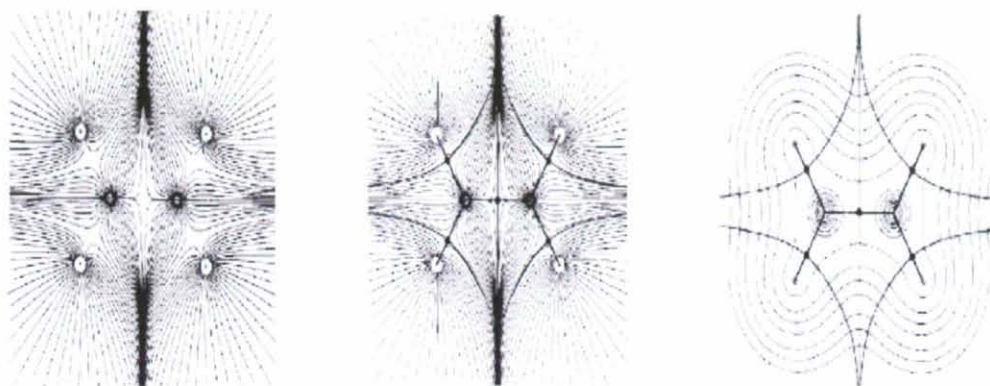


Figura 2.4: Mapas del campo vectorial gradiente de la densidad electrónica del eteno. Cada línea representa una trayectoria trazada por el vector $\nabla\rho(\vec{r})$. a) En la figura de la izquierda tenemos las trayectorias que terminan en los núcleos, cada trayectoria se termina arbitrariamente en la superficie de uno de los núcleos. El conjunto de trayectorias que terminan en un núcleo dado (atractor) cubre la cuenca del atractor. b) La figura central es idéntica a la de la izquierda salvo que incluye el conjunto de trayectorias que terminan o salen de los puntos críticos de enlace. Sólomente un par de un conjunto (infinito) de trayectorias que terminan en el punto crítico de enlace caen en este plano. c) En la figura de la derecha tenemos representado un mapa de contorno de la densidad electrónica con los caminos de enlace que definen el grafo molecular y con las trayectorias que marcan la intersección de las superficies interatómicas con este plano y que definen los extremos de las cuencas atómicas.

Las trayectorias asociadas a los puntos críticos de enlace definen el entorno de los átomos y el entramado de los enlaces moleculares, llamado grafo molecular que aporta información sobre las tensiones de enlace en función de las curvaturas de las líneas del grafo además de los enlaces.

Los puntos con signatura $(3,-1)$ definen simultáneamente átomos y enlaces ya que a los dos autovalores negativos les corresponde un conjunto de líneas de gradiente que mueren en dicho punto y que definen una superficie que separa los dos átomos que forman el enlace, y el autovalor positivo está asociado a dos líneas que nacen en el punto de enlace y que mueren en los núcleos adyacentes y por tanto definen el enlace entre los dos núcleos. La superficie de separación, S , cumple la condición de flujo nulo:

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{k} = 0 \quad \forall \vec{r} \in S \quad (2.114)$$

donde \vec{k} es un vector perpendicular a la superficie en \vec{r} .

2.7.2. Determinación del orden de enlace.

Para determinar el orden de enlace podemos tener en cuenta que a mayor acumulación de carga electrónica en un enlace, mayor será el valor de la densidad en el punto crítico de enlace o podemos utilizar lo que llamamos elipticidad, que se define como:

$$\epsilon = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \right) \quad (2.115)$$

donde λ_1 y λ_2 son los dos autovalores negativos asociados al punto crítico de enlace.

Cuando tenemos un enlace sigma o un triple enlace, la distribución de carga es simétrica, de tal manera que los autovalores son iguales, por lo tanto la elipticidad es cero, mientras que en el caso del enlace pi la distribución de carga la encontramos preferentemente en un plano y por tanto la elipticidad es positiva, de tal manera que podemos saber el orden de enlace. En el caso de elipticidad cero la diferencia entre casos de enlace sigma y triple enlace es clara al comprobar la densidad electrónica, siendo mayor en el caso de triple enlace.

2.7.3. Laplaciana.

La laplaciana de la densidad de carga, o traza de la matriz del hessiano de la densidad de carga, es la magnitud asociada a esta última que más información nos va a proporcionar sobre la naturaleza del sistema, pudiendo determinar donde está concentrada o dispersada, localmente, la carga electrónica.

Cuando tenemos una zona del espacio donde la carga en un punto es mayor que en el promedio de los puntos cercanos, la Laplaciana va a ser negativa, mientras que si estamos en el caso contrario, es decir, un punto donde la carga es menor que en el promedio de los puntos circundantes, la Laplaciana va a tomar un valor positivo.

Si estamos estudiando la densidad de carga veremos que ésta manifiesta un máximo en las posiciones de los núcleos y luego un decaimiento, es decir, no podemos hacer ninguna referencia a las capas electrónicas. Sin embargo el estudio de la Laplaciana en átomos aislados nos muestra una sucesión de regiones esféricas donde alternan sus valores positivos y negativos, y estas regiones, más concretamente cada par de regiones positiva y negativa, se pueden asociar con cada una de las capas electrónicas de estos átomos estudiados. Si trabajamos con la función $-\nabla^2\rho$ tenemos que los máximos de esta función corresponden con máximos en la concentración de carga. No obstante para átomos de mayor número atómico que el Calcio el número de capas de la Laplaciana puede ser menor que el número cuántico principal. El valor de la

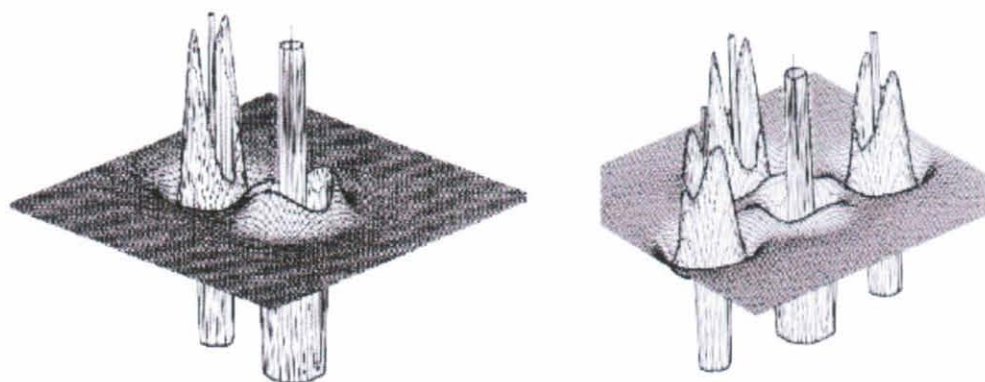


Figura 2.5: Mapa de relieve de la Laplaciana de la densidad electrónica para la molécula ClF_3 en el plano ecuatorial (izquierda) y en el plano que contiene los cuatro núcleos (derecha).

distancia para el que $-\nabla^2\rho$ muestra su valor máximo en cada capa define el radio de una esfera donde la carga electrónica tiene su concentración máxima, de tal manera que la Laplaciana contiene la definición del número y posición relativa de los pares electrónicos. Bader y colaboradores han encontrado que, para diversos sistemas, los máximos absolutos en $|\nabla^2\rho(\vec{r})|$ coinciden con los pares electrónicos definidos en la teoría de VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) de Gillespie.

Las interacciones atómicas pueden ser fácilmente clasificables gracias al estudio de la Laplaciana, más concretamente según el signo de la misma:

1) Laplaciana positiva.

Esto implica que la densidad es relativamente pequeña y por tanto estamos ante un enlace que no requiere una compartición de electrones como es el caso de interacción de capa cerrada como los enlaces de Hidrógeno, las fuerzas de Van der Waals, los enlaces entre gases nobles o los enlaces iónicos. En estos enlaces se produce una acumulación de carga en los núcleos que forman el enlace provocando una despoblación de la zona internuclear.

2) Laplaciana negativa.

En este caso lo que tenemos es una densidad no pequeña en la zona internuclear, es decir, una acumulación de carga en la zona internuclear encontrándonos ante interacciones de capa abierta, tipo enlace covalente, donde tenemos una compartición de electrones.

Además la Laplaciana puede ser utilizada en la predicción de la reactividad pues podemos identificar las concentraciones de carga predominantes, de tal manera que podemos identificar los puntos donde se puede dar un ataque electrofílico ya que en ellos podemos encontrar altas concentraciones de carga, mientras que en las zonas deficientes de carga se puede dar ataques nucleofílicos. Además las características de los máximos de $-\nabla^2\rho$ asociados a los pares electrónicos nos dan información sobre la fortaleza básica del centro.

La Laplaciana es una función de tres coordenadas, es decir, necesitaremos

de cuatro dimensiones para poderla visualizar. Como no es posible representarlo en nuestro mundo físico, lo que se hace comunmente es elegir un plano que contenga a los átomos que queremos estudiar y hacer representaciones tridimensionales restringidas a este. Además para su mejor visualización se utiliza la superficie de contorno de la Laplaciana.

2.7.4. Densidad de energía.

Mediante el estudio de la densidad de energía $H(\vec{r})$ podemos definir si un enlace es covalente o iónico. La densidad de energía se define como:

$$H(\vec{r}) = G(\vec{r}) + V(\vec{r}) \quad (2.116)$$

donde G y V dan cuenta de la energía cinética y potencial respectivamente.

Utilizando el teorema del virial, que podemos escribir como:

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\vec{r}) = 2G(\vec{r}) + V(\vec{r}) \quad (2.117)$$

podemos expresar la densidad de energía en función de $\rho(\vec{r})$:

$$H(\vec{r}) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\vec{r}) - G(\vec{r}) \quad (2.118)$$

Estudiemos entonces los componentes de la densidad de energía: G es la energía cinética, que por tanto siempre es positiva, y V , la energía potencial, es negativa. Si V domina, la densidad de energía es negativa, y la carga electrónica en ese punto estabiliza el sistema, pero si G domina, la densidad de energía es positiva y por tanto la carga electrónica desestabiliza el sistema.

Cuando nos encontramos ante un enlace covalente hay acumulación de carga electrónica en ciertas regiones y esta acumulación estabiliza globalmente el sistema, por lo tanto la densidad de energía en este caso es negativa. Para estudiar estas regiones tendremos que mirar los puntos críticos de enlace ya que si en un punto crítico de enlace se obtiene una densidad de energía negativa podremos afirmar que estamos ante un enlace de carácter covalente. Si por el contrario estamos ante una densidad de energía positiva, el enlace que estamos estudiando tiene carácter iónico, o se trata de un enlace débil como una fuerza de Van der Waals.

Utilizar $H(\vec{r})$ en vez de la laplaciana de ρ se debe a que la densidad de energía es un indicador más sensible que esta, y por lo tanto su utilización es más apropiada en el estudio de compuestos con interacciones débiles como son los enlaces de hidrógeno o interacciones calcógeno-calcógeno, ya que mientras que la laplaciana de ρ suele ser positiva, la densidad de energía puede resultar negativa, dando una verdadera idea de la fortaleza de estos enlaces.

2.7.5. Propiedades atómicas.

Gracias a la teoría de Bader podemos delimitar el espacio ocupado por un átomo dentro de una molécula, de tal manera que dentro de este marco

para calcular una propiedad atómica lo que tendremos que hacer es definir la densidad monoelectrónica de una propiedad $f(\vec{r})$ e integrar dicha propiedad sobre el espacio Ω asociado al átomo.

$$F(\Omega) = \int_{\Omega} f(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.119)$$

Las propiedades que calculemos de esta forma son aditivas, es decir, el valor medio de una propiedad en el sistema molecular es igual a la suma del valor de esta propiedad sobre los átomos del sistema, cumpliendo uno de los requisitos que debemos imponer para que sea una buena teoría.

Podemos por tanto calcular por ejemplo la carga atómica, que se obtiene integrando la densidad electrónica sobre el volumen atómico:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} d\vec{r} \rho(\vec{r}) \quad (2.120)$$

También podemos obtener la energía cinética, que se puede obtener:

$$T(\Omega) = \int_{\Omega} d\vec{r} K(\vec{r}) = \int_{\Omega} d\vec{r} G(\vec{r}) \quad (2.121)$$

y $K(\vec{r})$ y $G(\vec{r})$ las podemos calcular como:

$$K(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \left[\left(\nabla^2 + \nabla'^2 \right) \Gamma^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') \right]_{r=r'} \quad (2.122)$$

y

$$G(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla \nabla' \Gamma^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') \right]_{r=r'} \quad (2.123)$$

siendo

$$\Gamma^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = n \int ds_1 \cdots ds_n \int d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_n \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_n) \quad (2.124)$$

ambas magnitudes difieren en $-(\hbar/16\pi^2 m) \nabla^2 \rho(\vec{r})$, término que se anula al integrar sobre una región atómica.

También podemos obtener la energía potencial como:

$$V(\vec{r}_1) = \int d\vec{r} \Psi^* \left(-\vec{r}_1 \vec{\nabla}_1 \hat{V} \right) \Psi \quad (2.125)$$

El momento dipolar lo podemos calcular como:

$$\vec{\mu}(\Omega) = \int_{\Omega} d\vec{r} \vec{r} \Omega \rho(\vec{r}) \quad (2.126)$$

siendo

$$\vec{r}_{\Omega} = \vec{r} - \vec{X}_{\Omega} \quad (2.127)$$

con X_Ω como vector de posición del núcleo Ω . El momento dipolar de la molécula viene dado entonces por:

$$\vec{\mu} = \sum_{\Omega} \left[(Z_\Omega - N(\Omega)) \vec{X}_\Omega + \vec{\mu}(\Omega) \right] \quad (2.128)$$

Los volúmenes atómicos se obtienen calculando el volumen de la región del espacio limitada por las superficies de separación de los átomos, y por regiones de densidad menor que una magnitud dada, que es normalmente 0,001 o 0,002 *u.a.*³

2.8. Análisis de población de orbitales naturales.

Este método[4] se basa en la utilización de los orbitales naturales atómicos (NAOs) del sistema molecular. Los orbitales naturales entendidos en el sentido clásico, dentro de una molécula poliatómica, se definen como el conjunto de orbitales moleculares ortonormales de máxima ocupación y se obtienen gracias a la diagonalización de la matriz de densidad de primer orden, de tal forma que estamos ante orbitales completamente deslocalizados, que transforman como representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría de la molécula.

Los orbitales naturales atómicos, por otra parte, son el conjunto de orbitales atómicos, es decir, monocéntricos, de máxima ocupación para una función poliatómica dada. Estos orbitales se obtienen a partir de sub-bloques atómicos de la matriz densidad de primer orden, localizados estos en átomos determinados y con una simetría angular dada. Estos orbitales atómicos naturales se encuentran por tanto localizados en los átomos individuales y no transforman como las representaciones irreducibles de simetría de la molécula. Obviamente para sistemas atómicos, los orbitales naturales y estos orbitales atómicos naturales coinciden.

Las ventajas de los orbitales atómicos naturales son que constituyen un conjunto ortonormal que describe todo el espacio definido por las funciones de base, que las poblaciones naturales son positivas (son los valores propios de la matriz de densidad de primer orden, que también son llamados números de ocupación), cuya suma es necesariamente igual al número total de electrones, y por último que al depender intrínsecamente de la función de onda, no están supeditados, al menos de forma directa, al conjunto de funciones de base utilizado para construirlo.

Para construir los orbitales atómicos naturales a partir de la función de densidad de primer orden tendremos que diagonalizar esta en sub-bloques monocéntricos y luego eliminar el solapamiento interatómico.

En el primer paso obtenemos un conjunto de orbitales ortonormales para cada átomo, que denominamos pre-orbitales atómicos naturales, que son los óptimos para el átomo en cuestión en el entorno molecular. Estos pre-orbitales atómicos naturales se dividen en dos grupos, el conjunto mínimo, que corresponde a los orbitales de las subcapas de ocupación distintas de cero en la configuración electrónica del átomo en su estado fundamental, y el conjunto de Rydberg, que corresponde al resto de los orbitales, desocupados en el átomo en su estado fundamental pero con ocupaciones para el átomo dentro de la molécula no necesariamente iguales a cero.

Los pre-orbitales naturales atómicos presentan la simetría angular exacta del átomo aislado al que se refieren, y dan la descripción más compacta posible de la densidad electrónica alrededor del átomo. No obstante estos pre-orbitales atómicos naturales centrados sobre un átomo se solapan con

los correspondientes a otros centros, y por ello los números de ocupación no pueden ser utilizados para calcular las cargas atómicas.

El segundo paso del que hablábamos consiste en ortogonalizar el conjunto de los pre-orbitales atómicos naturales para eliminar el solapamiento, intentando preservar en la mayor medida de lo posible su carácter atómico. Para ello no es posible utilizar un procedimiento estándar de ortogonalización, pues los orbitales del conjunto mínimo, que prácticamente describen la densidad electrónica en torno al átomo, serían tratados de la misma manera que el conjunto de Rydberg, que juega un papel pequeño o nulo en dicha descripción. El proceso que se sigue por tanto se denomina ortogonalización simétrica con ocupación ponderada que consiste en introducir un factor de ponderación que corresponde al número de ocupación del orbital, de tal forma que los orbitales con baja ocupación quedan libres para sufrir una distorsión significativa durante el proceso de ortogonalización, mientras que los orbitales con ocupación alta son preservados.

Los orbitales atómicos naturales finales son obtenidos como las autofunciones de los bloques monocéntricos de simetría angular de la matriz de densidad en la nueva base ortogonal. La densidad electrónica asociada con el conjunto de orbitales atómicos naturales de Rydberg puede ser asociada con los cambios que sufre el átomo en el entorno molecular, ya que para el átomo aislado estos orbitales tendrían ocupación cero. Evidentemente la población total sobre un átomo se obtiene mediante la suma de las poblaciones de cada orbital natural centrado en dicho átomo.

El análisis de población de orbitales naturales ha sido aplicado a una amplia gama de sistemas, obteniéndose buenos resultados y superando muchas de las limitaciones de las que adolece el análisis de Mulliken. Desde el punto de vista práctico este método resulta simple y general, y el coste computacional asociado a un análisis de este tipo es pequeño en comparación con el cálculo de la función de onda electrónica.

A partir de los orbitales naturales es posible además establecer un procedimiento para estudiar la función molecular en términos de enlaces localizados y pares solitarios, método conocido como análisis de orbitales naturales de enlace.

El orbital natural de enlace para un enlace localizado entre los átomos A y B viene dado por la combinación lineal de híbridos ortonormales, h_A y h_B , que son a su vez combinaciones lineales de orbitales atómicos naturales y cumplen simultáneamente los requisitos de máxima ocupación y ortogonalidad.

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (2.129)$$

En la práctica, una vez determinada la matriz de densidad en la base de los orbitales atómicos naturales, se procede eliminando aquellos orbitales de alta ocupación ($>1,999e^-$) que corresponden a orbitales de core y que por tanto no participan en los enlaces. Dentro de cada bloque monocéntrico de la matriz de densidad se identifican y eliminan aquellos vectores propios cuyo número de ocupación supere cierto umbral ($\sim 1,90e^-$) que son asociados con

pares solitarios. Entonces se procede a una búsqueda sobre bloques bicéntricos de autovectores cuya ocupación sea mayor que un cierto umbral, y se descomponen en sus híbridos centrados en A y B. En estos términos podemos definir la estructura natural de Lewis como $(K_A)^2 (n_A)^2 (\sigma_{AB})^2 \dots$ donde K hace referencia a los orbitales del core, n a los pares solitarios y σ a los orbitales naturales de enlace.

Del mismo conjunto de orbitales híbridos surge otro tipo de combinación que da lugar a los llamados orbitales antienlazantes:

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (2.130)$$

Estos orbitales antienlazantes poseen una pequeña ocupación que describe la desviación de lo que sería una estructura de Lewis pura. No deben ser confundidos con los orbitales moleculares virtuales de un cálculo SCF, ya que estos últimos se encuentran estrictamente desocupados y por ello no tienen ningún efecto sobre la función de onda.

Los orbitales σ^* al presentar cierta ocupación sí influyen a la hora de determinar la energía u otras propiedades, es más, la energía puede descomponerse como la suma de una contribución covalente procedente de los orbitales ocupados (ya sean estos orbitales de core, pares solitarios, enlaces σ y π , etc.) y una contribución no covalente procedente de estos orbitales antienlazantes. La contribución no covalente suele ser pequeña, menor del uno por ciento, que podemos evaluar si retiramos los orbitales antienlazantes de la base y se recalcula la energía total del sistema.

Las primeras aplicaciones de este análisis fueron precisamente para el estudio de los efectos no covalentes intramoleculares, que están generalmente asociados con interacciones de tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ entre orbitales ocupados (dadores) y vacíos (aceptores) que conducen a una pequeña delocalización con respecto a la forma localizada ideal, σ_{AB} .

2.9. Teoría de resonancia natural.

Con Natural Resonance Theory[86, 87, 88] nos referimos a un análisis de la densidad electrónica molecular (correlacionada o no) en términos de estructuras resonantes y pesos, así como de orden de enlace y valencia, aspectos que están relacionados de forma cercana a los conceptos clásicos de la teoría de resonancia.

Podemos representar el operador reducido mono electrónico $\hat{\Gamma}$ como un híbrido resonante optimizado, de operadores de densidad $\{\hat{\Gamma}_\alpha\}$:

$$\hat{\Gamma} \simeq \sum_{\alpha} w_{\alpha} \hat{\Gamma}_{\alpha} \quad (2.131)$$

donde cada $\hat{\Gamma}_{\alpha}$ es el operador densidad reducida correspondiente a una función de onda de una estructura resonante ideal Ψ_{α} (determinante de los NBOs

doblemente ocupado de las estructuras de Lewis elegidas). Los pesos de las resonancias en esta teoría $\{w_\alpha\}$ tienen que satisfacer:

$$w_\alpha \geq 0, \quad \sum_{\alpha} w_\alpha = 1 \quad (2.132)$$

para respetar la normalización, hermiticidad y positividad de $\hat{\Gamma}$. El análisis NRT puede ser llevado a cabo en cualquier función de onda o método de funcional de densidad que lleve a una matriz densidad mono electrónica.

2.9.1. Análisis mono referencial NRT.

Corresponde este al caso límite de deslocalización débil con una estructura única dominante de referencia. Empezando con los Orbitales Naturales de Enlace $\{\sigma_i\}$, $i = 1, 2, \dots, n$, de la estructura de referencia se busca el aproximar las ocupaciones diagonales de los Orbitales Naturales de Enlace:

$$q_i = \langle \sigma_i | \hat{\Gamma} | \sigma_i \rangle \quad (2.133)$$

en términos de las ocupaciones localizadas resonantes pesadas,

$$\tilde{q}_i = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \langle \sigma_i | \hat{\Gamma}_{\alpha} | \sigma_i \rangle \quad (2.134)$$

Dado el operador de densidad $\hat{\Gamma}$ para la función de onda completa Ψ y los operadores de densidad candidatos $\{\hat{\Gamma}_{\alpha}\}$ de la expansión NRT, se calculan el conjunto de pesos resonantes $\{w_{\alpha}\}$ que minimizan el funcional variacional:

$$d(\underline{w}) = \min_{\{\underline{w}\}} \left\{ \frac{1}{n} \sum_i^n (\tilde{q}_i - q_i)^2 \right\}^{1/2} \quad (2.135)$$

Así, los pesos de la resonancia NRT mono referencial son elegidos de tal forma que las ocupaciones de los Orbitales Naturales de Enlace resonantes pesados $\{\tilde{q}_i\}$ se acerquen más (en un sentido de mínimos cuadrados) a las ocupaciones exactas NBO $\{q_i\}$ de la función de onda molecular completa.

La efectividad de la expansión NRT mono referencial se comprueba gracias a la evaluación de la mejora fraccional, $f(\underline{w})$,

$$f(\underline{w}) = 1 - \frac{d(\underline{w})}{d(0)} \quad (2.136)$$

donde $d(0)$ es el valor del funcional variacional para el único término de la expansión $\{w_1 = 1, w_2 = w_3 = \dots = 0\}$. El $f(\underline{w})$ óptimo está en el rango:

$$0 \leq f(\underline{w}) \leq 1 \quad (2.137)$$

El caso límite, $f(\underline{w}) = 1$ corresponde a la representación exacta de las ocupaciones q_1 , por media resonante, mientras que el límite $f(\underline{w}) = 0$ corresponde a ninguna mejora en la expansión mono término.

2.9.2. Análisis multi referencial NRT.

Este análisis es necesario en los casos de fuerte deslocalización cuando dos o más estructuras resonantes contribuyen de forma comparable a la descripción de la matriz de densidad. En este caso los elementos no diagonales de la matriz de densidad (como las poblaciones diagonales) deben ser tenidos en cuenta.

El paso inicial del análisis multi referencial es llevar a cabo un análisis mono referencial para cada conjunto de referencia r . Como se apuntó anteriormente, esto lleva a un conjunto de estructuras resonantes (con matrices de densidad asociadas $\hat{\Gamma}_\alpha^{(r)}$ y pesos optimizados $w_\alpha^{(r)}$) en cada conjunto de referencia.

En un segundo paso, debemos calcular un conjunto optimizado de pesos de referencia $\{W^{(r)}\}$ que satisfacen:

$$W^{(r)} \geq 0, \quad \sum_r W^{(r)} = 1 \quad (2.138)$$

para llevar a los pesos relativos de cada uno de los conjuntos de referencia. Estos pesos se eligen de tal manera que minimizan la desviación cuadrática media.

$$D(\underline{W}^{(r)}) = \min_{\{\underline{W}^{(r)}\}} \left\{ \frac{1}{n} \text{Tr} \left(\underline{\Gamma} - \sum_r W^{(r)} \underline{\Gamma}^{(r)} \right)^2 \right\}^{1/2} \geq 0 \quad (2.139)$$

Donde "Tr" denota la traza de la matriz. Las matrices de densidad $\underline{\Gamma}$ para la función de onda completa y $\underline{\Gamma}^{(r)}$ para la estructura de referencia r son transformadas a las bases de los orbitales atómicos naturales (o el conjunto completo de Orbitales Atómicos Naturales, cuando falla la truncación del espacio de valencia).

En el paso final, los pesos optimizados $\{W^{(r)}\}$ para cada conjunto de referencia son combinados con los pesos $\{w_\alpha^{(r)}\}$ en cada conjunto

$$w_\alpha = \sum_r w_\alpha^{(r)} W^{(r)} \quad (2.140)$$

para dar los pesos finales w_α para cada estructura resonante α . Las estructuras de peso alto se seleccionan como las estructuras de referencia para los siguientes ciclos.

2.10. Funciones de base.

Las funciones de base[77] más conocidas son las Slater y las Gaussianas. Las primeras son funciones cuya parte radial dominante es una función exponencial mientras que en las segundas esta parte radial dominante es una función gaussiana. Ambas tienen parte angular, que puede ser obtenida mediante el uso de coordenadas cartesianas o mediante armónicos esféricos. Si bien utilizar como parte radial una función exponencial es más conveniente, pues en el origen tiene derivada no nula y decaen más lentamente con la distancia, se utilizan mucho más, y con gran diferencia, las funciones gaussianas, ya que todas las integrales con funciones gaussianas tienen expresiones analíticas mientras que la mayoría de las integrales con funciones Slater hay que calcularlas numéricamente, aumentando por tanto el tiempo de cálculo. En cuanto a la parte angular se utilizan más las coordenadas cartesianas, si bien hay que tener en cuenta que hay combinaciones 'espúreas', por ejemplo las funciones tipo d presentan una combinación $x^2 + y^2 + z^2$ que obviamente es una parte angular tipo s y no tipo d.

Una función de base puede ser *libre* o *contraída*, es decir, puede estar constituida por una sola función gaussiana o por una combinación lineal de funciones gaussianas, siendo esta última opción la más utilizada.

Con respecto a los tipos de base, podemos decir que una base mínima es aquella limitada sólo a los orbitales atómicos de la capa interna y de la capa de valencia ocupados en el estado fundamental del átomo. Las bases mínimas más utilizadas son las denominadas Slater Type Orbital (STO), cuya nomenclatura es STO seguido por un guión, un número y la letra G (STO-nG), con lo que queremos decir que con n gaussianas hemos intentado reproducir un orbital tipo Slater. Lo más normal es que n sea un número comprendido entre 2 y 6, no obstante este tipo de bases son muy limitadas y poco flexibles, describiendo mal la distribución electrónica del sistema.

Para flexibilizar la base lo primero que se puede hacer es describir cada orbital por dos funciones de base (bases doble Z), donde una función gaussiana tiene un exponente grande (función contraída) y la otra un exponente pequeño (función difusa). Esto produce un mayor efecto en los orbitales de valencia, que son mucho más sensibles al entorno molecular, pero el efecto en los orbitales internos es mínimo, por ello normalmente se desdobla sólo la capa de valencia (así ahorramos en número de funciones de base y por tanto en integrales a calcular, obteniendo similares resultados), teniendo bases que se las suele denominar Split-Valence, donde una de las más utilizadas², es la 6-31G donde los orbitales internos se representan con una función gaussiana contraída con seis funciones primitivas y los de valencia con dos funciones de base, una de ellas contraída con tres funciones primitivas y otra representada

²Con este ejemplo no queremos que el lector se centre en esta base, pues hay muchos más ejemplos, como la 4-31G o cualquier otra combinación posible, no obstante hay ciertas bases que han sido y están siendo muy utilizadas, y es por esta razón por lo que hemos introducido el ejemplo de la base 6-31G

con una sólo gaussiana.

Podemos flexibilizar aún más la base incluyendo funciones de polariación, es decir, funciones de alto momento angular para describir correctamente zonas alejadas de los núcleos. Así podemos incorporar funciones d sobre los átomos del primer y segundo período. En nuestro ejemplo (6-31G) tendríamos la base 6-31G* (también conocida como 6-31G(d)). También podemos incluir una *función p* sobre los átomos de Hidrógeno y Helio teniendo por tanto la base 6-31G** (conocida también como 6-31G(d,p), dependiendo del autor).

Podemos dar un paso más e introducir funciones difusas, bases que fueron introducidas para la descripción de los aniones, y se suele simbolizar el uso de estas funciones con el símbolo $+$, de tal manera que una base 6-31+G* añade a una base 6-31G* un conjunto de *funciones difusas sp* sobre los átomos pesados y una base 6-31++G* añade además un conjunto de *funciones difusas sp* sobre los átomos de Hidrógeno. Este tipo de bases tienen un gran uso en sistemas en los que se den interacciones de Van Der Waals o puentes de Hidrógeno (interacciones débiles y de largo alcance).

Aun siendo unas bases (las propuestas hasta ahora) con un comportamiento suficientemente flexible a nivel Hartree-Fock, se comportan de forma algo más pobre cuando se introduce correlación electrónica, de tal manera que se introdujo una tercera función para describir los orbitales de valencia teniendo así bases de tipo split-valence pero triple Z, y por ejemplo tendríamos la base 6-311G, donde la diferencia con la base 6-31G es una función gaussiana primitiva más para describir los orbitales de valencia. En estas bases triple Z también podemos incluir polarización, funciones difusas, ... siguiendo la misma nomenclatura que la descrita anteriormente.

Funciones de base hay por tanto muchas y de muy diferentes tipos, se sigue trabajando en la obtención de bases generales pero también existen trabajos en los que la base ha sido elegida a propósito para ese sistema, optimizando por tanto las necesidades particulares del trabajo. Aquí nos hemos limitado a describir sucintamente las empleadas en esta tesis.

2.10.1. Optimización de bases extendidas para el Teluro.

Para el presente estudio hemos utilizado prioritariamente las bases desarrolladas por Curtiss y colaboradores[13] llamadas 6-31G(d), 6-31+(d,p) y 6-311+G(3df,2p) que no están definidas para el Teluro, y por lo tanto tuvimos que desarrollar bases para él siguiendo un procedimiento análogo al existente en la literatura para obtener bases para I, Sb y Sn.

Primero elegimos el potencial de core electrónico SKBJ propuesto por Stevens y colaboradores[14] debido a los buenos resultados obtenidos con el mismo y porque tiene en cuenta la mayoría de los efectos relativistas más importantes. En este procedimiento los electrones de valencia de los átomos del tercer y cuarto período son descritos utilizando bases (5s,5p)/[2s,2p] que implica un esquema de contracción [4,1] y adopta una típica estructura ($\alpha_s = \alpha_p$).

ECP	d	d	f	sp
SKBJ	0.2248	0.21653	0.30727	0.02542

Cuadro 2.1: Exponentes optimizados variacionalmente de las funciones de polarización d y f y las funciones difusas s,p para el aumento del conjunto de base de valencia en los calculos con Potencial Electrónico de Core en los compuestos que contienen Teluro.

La función de polarización d que es necesario incluir para obtener geometrías fiables a nivel MP2 fue optimizada a través de cálculos a nivel MP2 para TeH_2 usando su geometría experimental y utilizando una base 31G para los átomos de hidrógeno y la contracción [4,1] mencionada para el Teluro. Esta base así obtenida la llamaremos de ahora en adelante 6-31G(d) para simplificar la notación del presente trabajo debido a su equivalencia con la utilizada para otros átomos menos pesados.

Para obtener las componentes difusas complementarias s y p para el Teluro y las funciones de polarización d y f, descontráimos completamente el esquema original, utilizando así la base no contraída (5s,5p)[11111/11111] para el Teluro y una base 311G(d) para los átomos de hidrógeno en la molécula modelo utilizada (TeH_2). El exponente de la función de polarización d para el Teluro fue optimizado mediante cálculos QCISD(T). Para crear varios conjuntos de funciones d de una única función optimizada utilizamos el procedimiento habitual en el cual los nuevos exponentes son obtenidos como múltiplos ($n\alpha_d$) o fracciones (α_d/n) del único exponente optimizado (α_d). Hemos estudiado diferentes factores y, aunque las diferencias son mínimas cuando el valor de n cambia, el mejor resultado fue obtenido para $n=1,5$ para desdoblarla en dos funciones y $n=2$ para desdoblarla en tres funciones, que coincide con los valores utilizados normalmente para los elementos del cuarto periodo. Esta base (5s,5p,1d) para el Teluro, la designaremos, por simplicidad, 6-311G(d,p).

Con esta base obtenida para el Teluro, 6-311G(d,p), y utilizando la geometría optimizada a nivel 6-31G(d) para el sistema TeH^- , fueron optimizados el conjunto de funciones difusas s y p para el Teluro (con la condición $\alpha_s=\alpha_p$) a nivel QCISD(T). El conjunto de funciones de polarización f fue optimizado utilizando TeH_2 a nivel 6-311G(3df,2p). A partir de ahora y a fin de simplificar la notación escribiremos 6-311+G(3df,2p) cuando nos refiramos a la utilización de esta base para átomos del primer, segundo o tercer periodo junto con el potencial de core electrónico SKBJ y el conjunto de bases (6s,6p,3d,1f) para el Teluro.

Parte II

Estudios aplicados.

Capítulo 3

β -calcogenovinilaldehídos.

Una de las primeras cosas que uno se debe preguntar al realizar un determinado estudio con un determinado nivel de cálculo es cuán bueno es este, es decir, si su nivel de cálculo es suficientemente bueno para llegar a resultados aceptables. Uno de los métodos más utilizados últimamente es el Density Functional Theory (DFT) que da excelentes resultados en sistemas grandes donde otros métodos resultan prohibitivos. Para llegar a la conclusión de si podíamos utilizar este método o no, realizamos cálculos de estructuras tanto con el método G2(MP2)[8] de Pople y colaboradores como con el método DFT B3LYP[1, 2], llegando a la conclusión de que la diferencia de DFT respecto a G2(MP2) no nos llevaba a unos resultados erróneos, y dado que el método DFT requiere menos poder de cálculo, está justificado su utilización.

Concretamente realizamos una comparación de ambos métodos en la determinación de 22 estructuras (tabla 3.1), y podemos ver que, como habíamos dicho anteriormente, la diferencia es mínima.

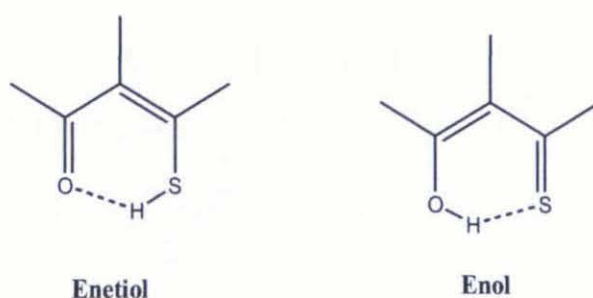


Figura 3.1: Estructuras enólicas y enetiólicas cerradas estudiadas para X=O e Y=S.

Para poder determinar la importancia de los enlaces de hidrógeno y las interacciones calcógeno-calcógeno realizamos un estudio sistemático de 43 estructuras, realizando una optimización de las mismas a nivel B3LYP/6-31+G(d,p) con un cálculo único final sobre estas geometrías a nivel B3LYP/6-311+G(3df,2p), que pueden observarse en las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 donde no

hemos indicado absolutamente todos los ángulos ni los diedros para que no resulte ilegible, no obstante en el Anexo 1 se encuentran disponibles las - coordenadas de los átomos que forman todas y cada una de las estructuras estudiadas.

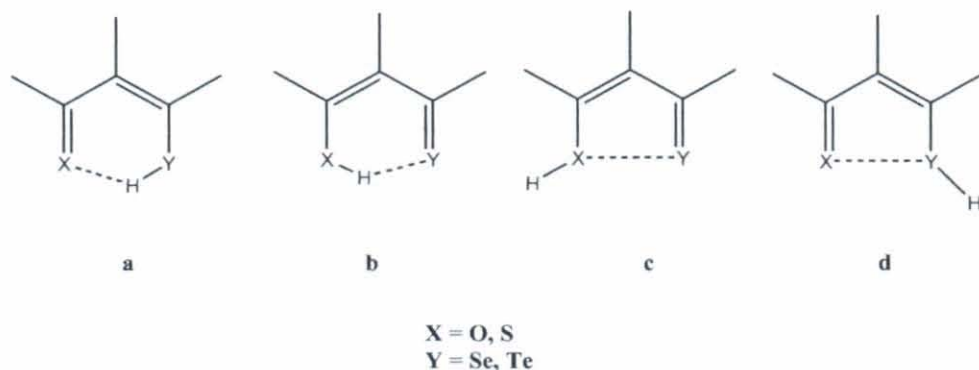


Figura 3.2: Estructuras cerradas estudiadas.

Para agilizar el estudio, vamos a considerar exclusivamente las estructuras de las figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9, donde quedan reflejadas las estructuras abiertas **a** y **b** más estables, las estructuras con enlace de hidrógeno intramolecular o interacción calcógeno-calcógeno y los estados de transición que unen las estructuras con enlace de hidrógeno intramolecular, estando recogidas la energía absoluta de todas estas estructuras, su energía en el punto cero y su energía relativa en la tabla 3.1.

La nomenclatura utilizada para poder diferenciar fácilmente las estructuras estudiadas es la siguiente: Escribiremos los átomos del grupo del Oxígeno existentes en la estructura estudiada, seguidamente escribiremos a o b para las estructuras donde el átomo de hidrógeno se une al Calcógeno más electronegativo o al más electropositivo respectivamente. De los átomos pertenecientes al grupo del Oxígeno, el más electronegativo se denotará con X, mientras que el más electropositivo se denotará con Y. Para finalizar, los diferentes tautómeros de cada tipo se identificarán añadiendo un número, que indicará el orden de estabilidad de la estructura estudiada, siendo el número 1 identificativo de la estructura más estable, por ejemplo **OSea1** designará la estructura enólica más estable de los β -selenovinilaldehídos, mientras que **OSeb1** denotará la estructura cetónica más estable de estos compuestos.

3.1. Estabilidades relativas.

3.1.1. Estructuras con Selenio y Oxígeno.

Aunque podríamos pensar que la estructura más estable sería aquella que presenta un doble enlace Carbono-Oxígeno y un enlace simple Selenio-Hidrógeno, más concretamente la estructura **OSeb1**, esto no es así, siendo

Especies	B3LYP			G2(MP2)	
	E	ZPE	ΔE	E	ΔE
Compuestos de Selenio					
OSea1	-2593.54853	0.06479	0.0	-2592.01744	0.0
OSeb1	-2593.54255	0.06085	5.4	-2592.01602	3.8
OSeb2	-2593.54137	0.06007	6.7		
OSeb3	-2593.54071	0.06076	10.0	-2592.01486	6.7
OSea2	-2593.53772	0.06473	28.5		
OSea3	-2593.52740	0.06495	56.1	-2591.99750	52.3
OSe-a1-b3	-2593.53705	0.05883	14.7	-2592.01071	17.6
SSea1	-2916.50792	0.05927	0.0	-2914.75377	0.0
SSea2	-2916.50695	0.05932	2.5		
SSeb1	-2916.50546	0.05896	5.9	-2914.75361	0.4
SSeb2	-2916.50433	0.05836	7.1	-2914.75193	5.0
SSeb3	-2916.50320	0.05830	10.0	-2914.75079	7.9
SSea3	-2916.50465	0.05995	10.5	-2914.75162	5.9
SSe-a1-b3	-2916.50278	0.05607	5.4	-2914.75123	6.7
Compuestos de Teluro					
OTeb1	-199.45918	0.05911	0.0	-199.04788	0.0
OTeb2	-199.44799	0.05773	25.9		
OTea1	-199.44997	0.06369	36.0	-199.03393	36.8
OTeb3	-199.44388	0.05792	37.3	-199.03372	37.2
OTea2	-199.44216	0.06357	56.1		
OTea3	-199.43267	0.06359	81.2	-199.01867	76.6
OTe-a1-b3	-199.43371	0.05692	61.1	-199.02264	66.2
STeb1	-522.42485	0.05691	0.0	-521.78882	0.0
STeb2	-522.41048	0.05589	35.2	-521.77389	39.4
STea1	-522.41164	0.05814	38.1		
STea2	-522.41120	0.05820	39.4	-521.77287	41.9
STea3	-522.40771	0.05854	49.4	-521.77125	46.1
STeb3	-522.40333	0.05599	54.0	-521.76743	56.1
STe-a2-b3	-522.40237	0.05418	51.9	-521.76607	59.9

Cuadro 3.1: Energía absoluta (u.a.), energía del punto cero (u.a.) y energía relativa (kJ/mol) calculadas a nivel B3LYP de los β -calcogenovinialdehídos más estables y energía absoluta (u.a.) y energía relativa (kJ/mol) a nivel G2(MP2) para la mayoría de estos compuestos.

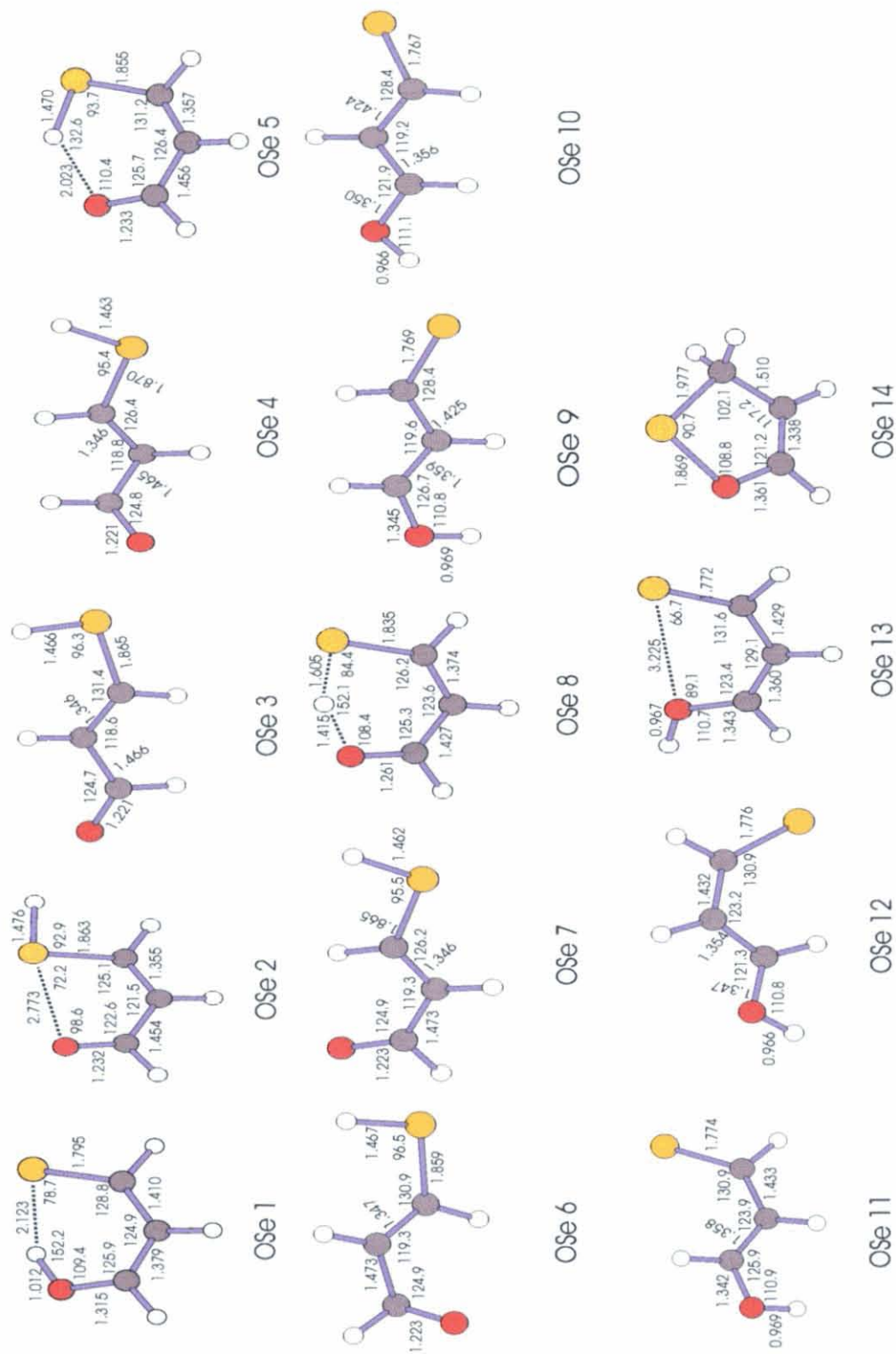


Figura 3.3: Estructuras calculadas con $X=O$, $Y=Se$ (rojo y naranja claro respectivamente).

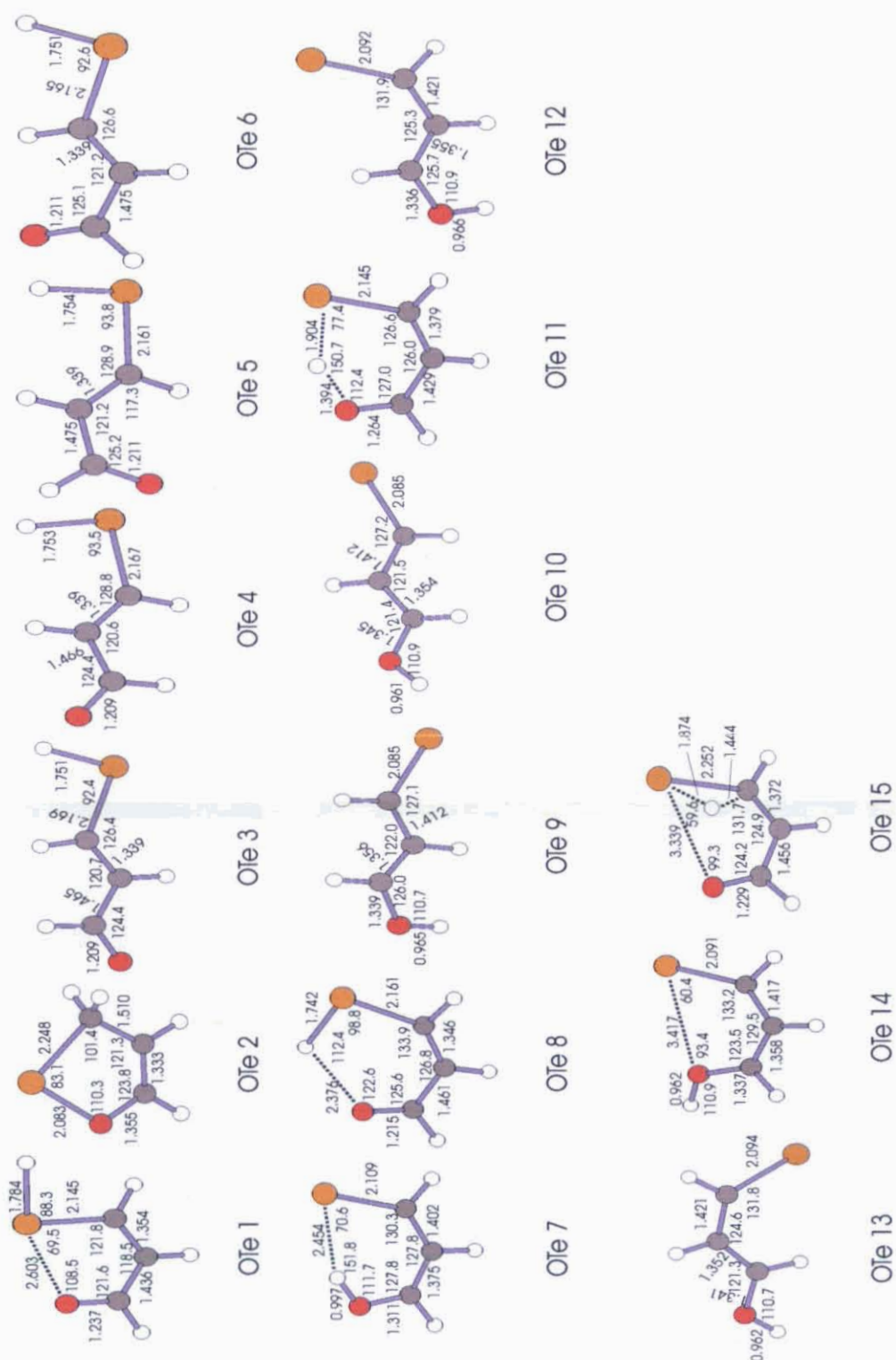


Figura 3.4: Estructuras calculadas con $X=O$, $Y=Te$ (rojo y naranja respectivamente).

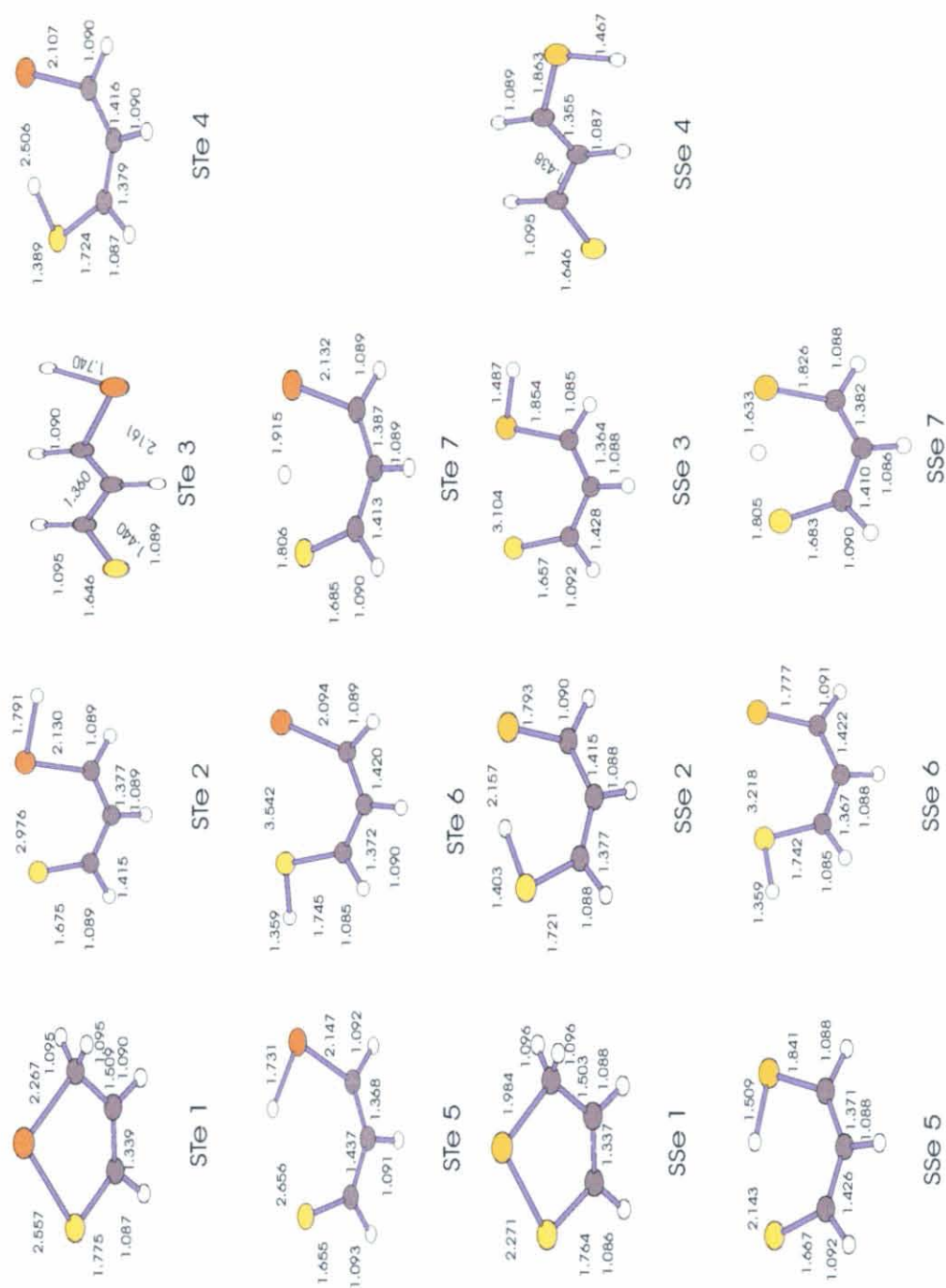


Figura 3.5: Estructuras calculadas con $X=S$, $Y=Se,Te$ (amarillo y naranja claro/naranja respectivamente).

la más estable la estructura **OSea1** que presenta un enlace de hidrógeno intramolecular $O-H\cdots Se$, si bien la estructura **OSeb3**, que presenta un enlace de hidrógeno intramolecular $O\cdots HSe$ está cerca en energía, de tal forma que recuerda a los resultados del tiomalonaldehído, donde el tautómero enóli-

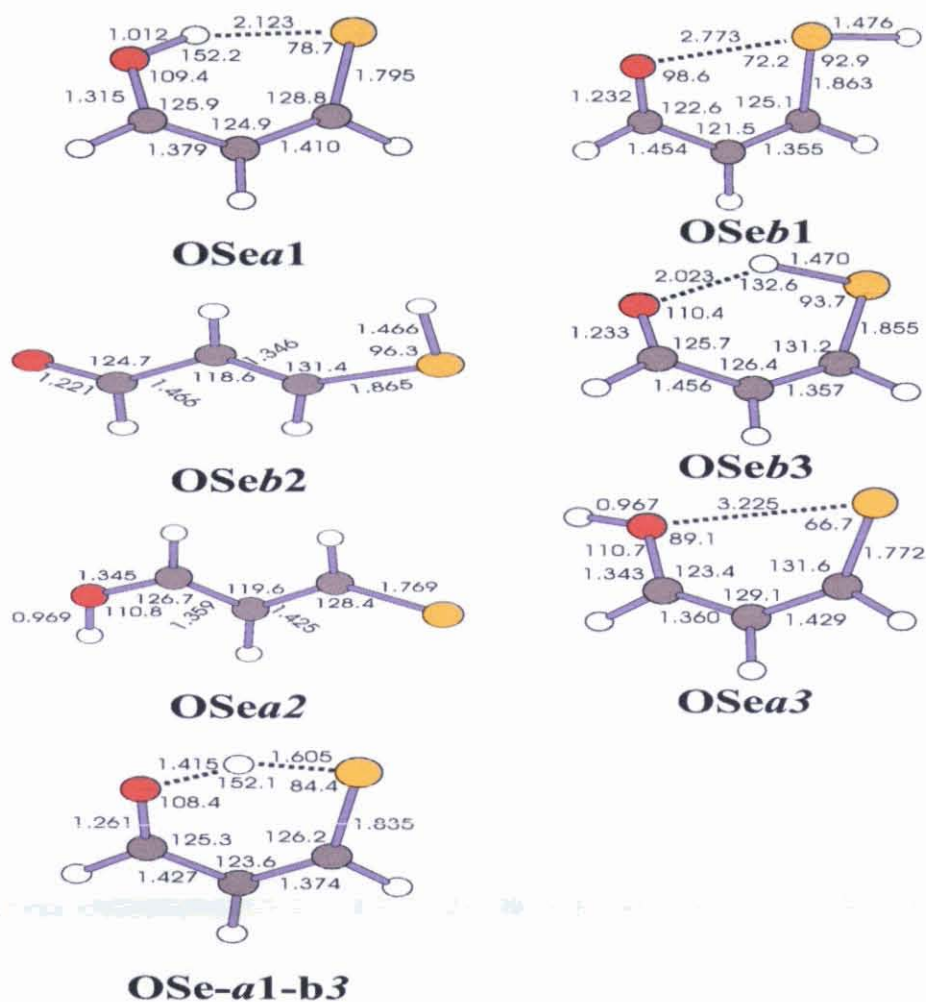


Figura 3.6: Estructuras abiertas más estables, estructuras con enlace de hidrógeno o interacción calcógeno-calcógeno y estado de transición calculado para $X=O$, $Y=Se$ (rojo y naranja claro respectivamente).

co cerrado, estabilizado por un enlace de hidrógeno intramolecular $O-H\cdots S$ y el tautómero cerrado enantiol, estabilizado por un enlace de hidrógeno intramolecular, están prácticamente degenerados en energía. Esto parece indicar que el grupo selenocarbonil es un buen aceptor de enlace de hidrógeno como lo es el grupo tiocarbonilo, de acuerdo con el hecho de que los componentes selenocarbonilos suelen tener una basicidad intrínseca bastante similar a los correspondientes análogos tiocarbonilos [16]. Además, y de forma también similar a lo encontrado para el tiomalonaldehído[9], el enlace de hidrógeno intramolecular $OH\cdots Se$ en la especie **OSea1** debería ser mucho más fuerte que el $O\cdots HSe$ de la especie **OSeb3**, lo que lleva al incremento de estabilidad intrínseca del tautómero selonol. La estabilidad de las estructuras de tipo **b** con respecto a las formas enólicas de tipo **a** puede ser estimada por comparación de energías de atomización de $H_2C = O + CH_3SeH$ con

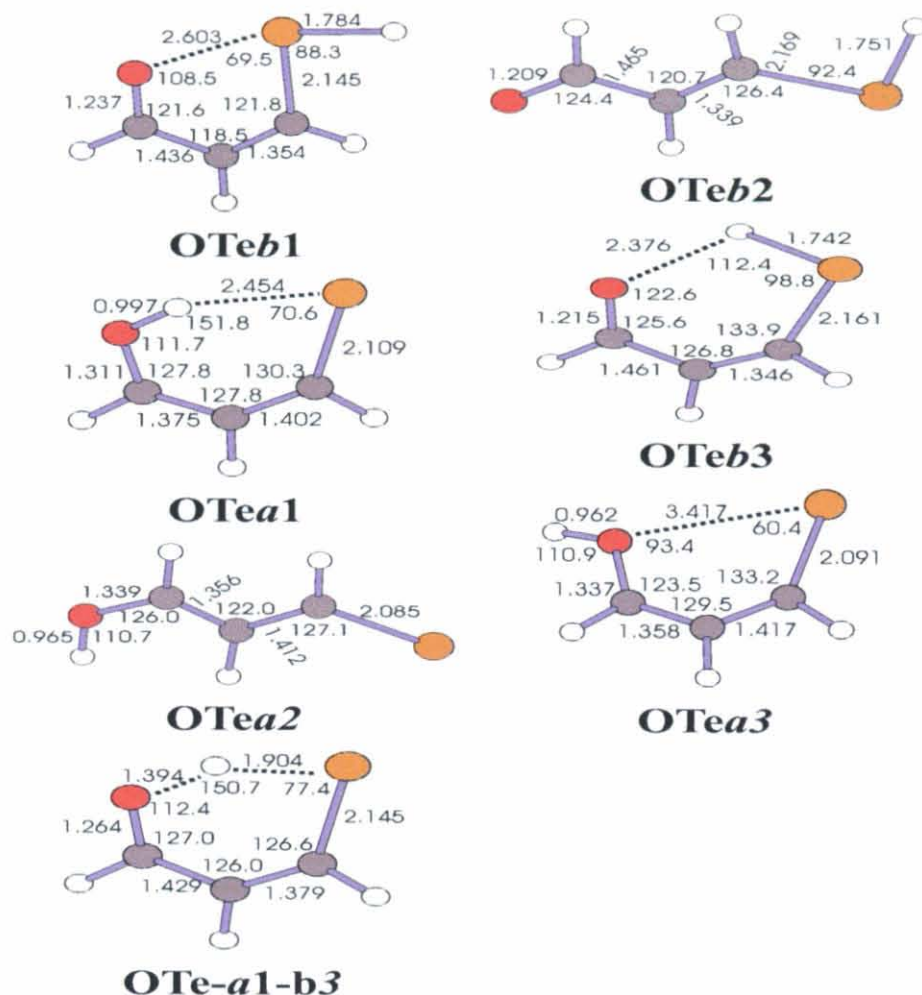


Figura 3.7: Estructuras abiertas más estables, estructuras con enlace de hidrógeno o interacción calcógeno-calcógeno y estado de transición calculado para $X=O$, $Y=Te$ (rojo y naranja respectivamente).

respecto a $CH_3OH + H_2C = Se$ mediante el cálculo de la energía asociada con la reacción isodésmica:



con $X=O, S$ e $Y=Se, Te$.

A nivel G2(MP2) la reacción (3.1) para $X=O$ e $Y=Se$ es endotérmica, 56.9 kJ mol^{-1} (ver tabla 3.2) ratificando la mayor estabilidad de las formas de tipo **b**. Este resultado también es corroborado por el hecho de que las estructuras abiertas de tipo **b** (que no presentan ni enlaces de hidrógeno intramoleculares ni interacciones calcógeno-calcógeno), son sistemáticamente $21\text{--}42 \text{ kJ mol}^{-1}$ más estables que los correspondientes tautómeros de tipo **a** (ver figura 3.6).

La energía asociada con un enlace de hidrógeno intermolecular puede ser fácilmente estimada tomando como referencia la energía de las unidades ais-

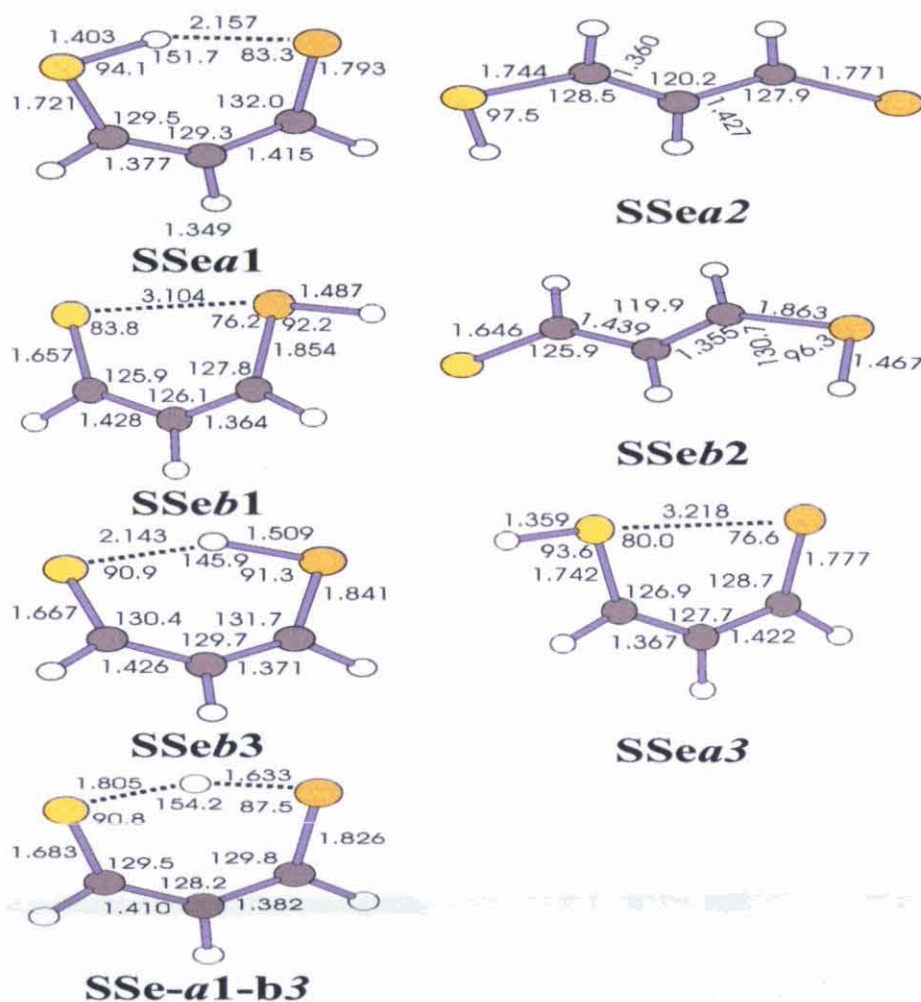


Figura 3.8: Estructuras abiertas más estables, estructuras con enlace de hidrógeno o interacción calcógeno-calcógeno y estado de transición calculado para $X=S$, $Y=Se$ (amarillo y naranja claro respectivamente).

ladas que interaccionan, este no es el caso cuando se trata de enlaces de hidrógeno intramoleculares ya que no es posible definir una referencia apropiada. No obstante nos puede servir para hacer una estimación razonable de la fuerza relativa del enlace de hidrógeno intramolecular $OH\cdots Se$ con respecto al enlace de hidrógeno intramolecular $O\cdots HSe$, utilizar las reacciones isodémicas de la figura 3.10

Las energías calculadas mediante el método G2(MP2) están recogidas en la tabla 3.2. Se puede observar que para $X=O$ e $Y=Se$ ambas reacciones son endotérmicas, reflejando el efecto estabilizante de ambos enlaces de hidrógeno intramoleculares. Sin embargo, en acuerdo con nuestra primera suposición, el enlace de hidrógeno intramolecular $O-H\cdots Se$ se estima como 37.7 kJ mol^{-1} más estable que el enlace $O\cdots H-Se$. Esta diferencia prácticamente iguala la separación de energía entre la formas de tipo **b** y de tipo **a** mencionadas

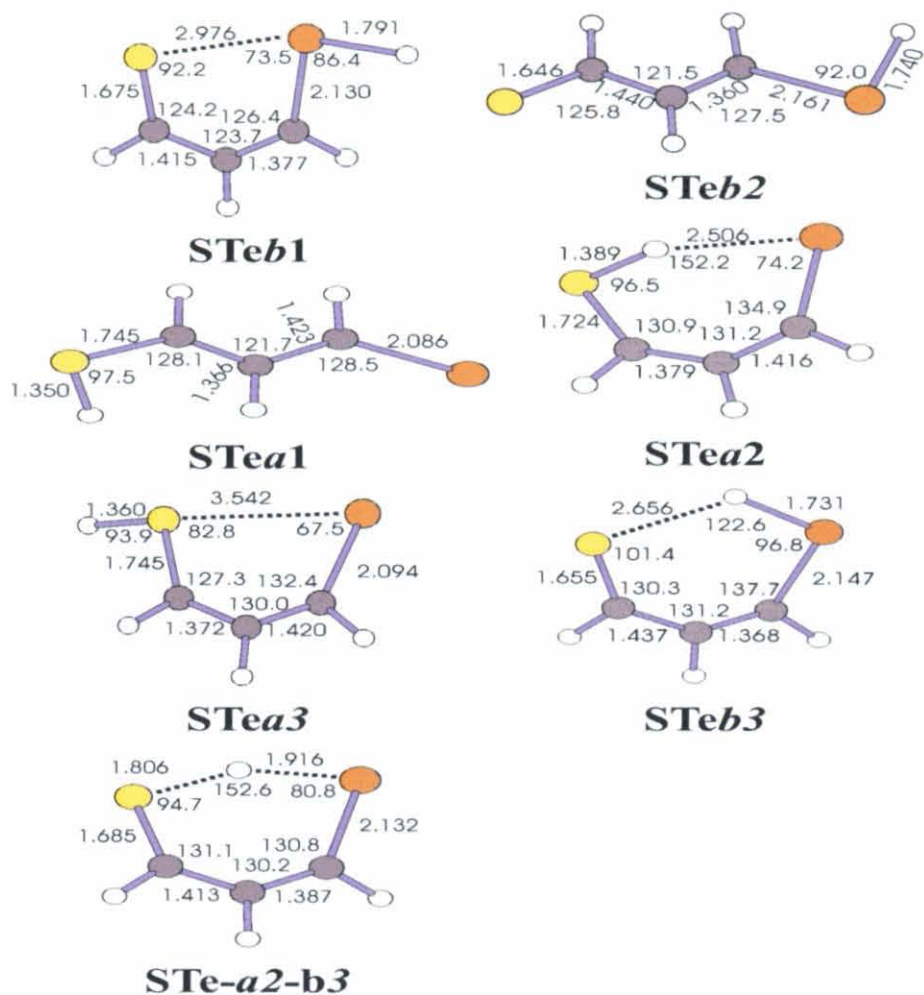


Figura 3.9: Estructuras abiertas más estables, estructuras con enlace de hidrógeno o interacción calcógeno-calcógeno y estado de transición calculado para $X=S$, $Y=Te$ (amarillo y naranja respectivamente).

anteriormente, y como consecuencia, los confórmeros **OSea1** y **OSeb3** se encuentran muy cercanos en energía, a pesar de que uno es un enol y el otro un selenol.

Otro importante hallazgo es que el segundo mínimo local de la superficie de energía potencial es la estructura **OSeb1** caracterizada por una interacción intramolecular estabilizante $O\cdots Se$ ya descrita por Minyaev y Minkin[11, 12]. Sin embargo, la diferencia de energía entre esta estructura cerrada y la forma abierta más estable, **OSeb2**, es también pequeña indicando que esta estabilización de energía no es muy grande, siendo del mismo orden que la energía del enlace de hidrógeno intramolecular $O\cdots H-Se$.

Así, la conclusión importante es que en los derivados OSe el enlace de hidrógeno intramolecular $O-H\cdots Se$ es suficientemente fuerte para equilibrar no solamente el aumento de estabilidad intrínseca de las formas tipo **b**, sino

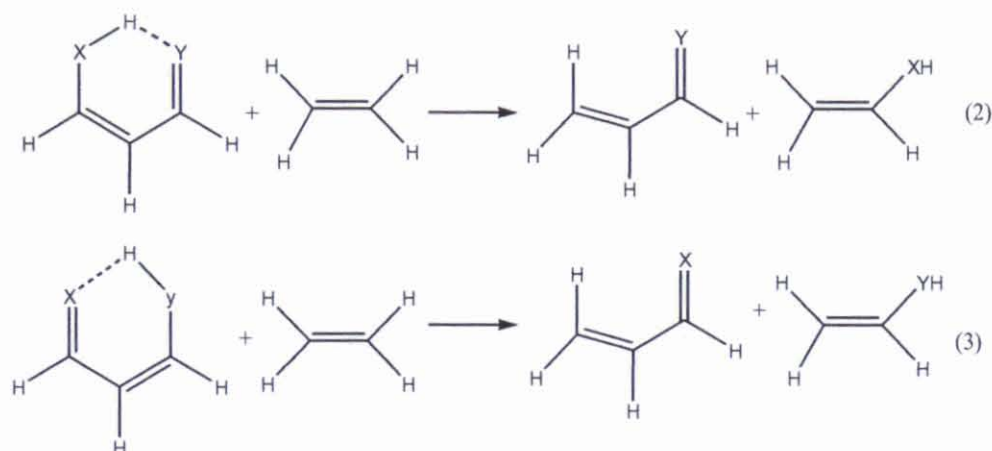


Figura 3.10: Reacciones isodémicas utilizadas para estimar la fuerza relativa del enlace de hidrógeno intramolecular OH...Se con respecto al enlace de hidrógeno intramolecular O...HSe.

también para estabilizar la interacción O...Se presente en la forma **OSeb1** o el enlace de hidrógeno intramolecular O...H-Se en la estructura **OSeb3**. También es de notar que la interacción calcógeno-calcógeno (O...Se) para los componentes de tipo **a** es repulsiva más que atractiva, como en las formas **b**, como refleja la pequeña estabilidad del tautómero **OSea3** con respecto al análogo abierto más estable, **OSea2**.

El alargamiento de OH en **OSea1** con respecto a la estructura abierta **OSea2** es mucho mayor (0,043 Å) que la estructura **OSeb3** con respecto a la estructura abierta correspondiente, **OSeb2** (0,004 Å). Esto indica claramente que el enlace de hidrógeno intramolecular O-H...Se en el mínimo global es mucho más fuerte que el enlace de hidrógeno intramolecular O...H-Se en **OSeb3**. Así la frecuencia de tensión OH en el mínimo global aparece desplazada al rojo en 894 cm^{-1} con respecto a **OSea2**, mientras que el desplazamiento al rojo de la frecuencia de tensión Se-H en **OSeb3** con respecto a **OSeb2** es solamente de 44 cm^{-1} (ver tabla 3.3). También hay que notar, comparando las estructuras de los tautómeros **OSea1** y **OSea2**, que la formación del enlace de hidrógeno intramolecular OH...Se lleva a un acortamiento del enlace C-O y un alargamiento de la unión C=Se. Consecuentemente, yendo de **OSea2** a **OSea1**, la frecuencia de tensión C-O aparece desplazada al azul en 26 cm^{-1} mientras que la frecuencia de tensión C=Se se desplaza 178 cm^{-1} al rojo. Se puede observar también cambios similares, aunque son más pequeños, cuando el enlace de hidrógeno intramolecular O...H-Se se forma, por ejemplo, yendo de **OSeb2** a **OSeb3**. En general el enlace C-XH del grupo donante del enlace de hidrógeno se refuerza cuando se forma el enlace de hidrógeno intramolecular, mientras que el enlace C=Y del grupo aceptor del enlace de hidrógeno se debilita. Estas distorsiones geométricas pueden ser explicadas fácilmente teniendo en cuenta que en el límite, es decir, cuando el

Tautómero	Tensión X-H	Tensión Y-H
OSea1	2889	-
OSea2	3783	-
OSeb3	-	2326
OSeb2	-	2370
OSeb1	-	2304
SSea1	1991	-
SSea2	2672	-
SSeb3	-	1909
SSeb2	-	2372
SSeb1	-	2237
OTea1	3077	-
OTea2	3786	-
OTeb3	-	2105
OTeb2	-	2049
OTeb1	-	1876
STea2	2128	-
STea1	2675	-
STeb3	-	2084
STeb2	-	2050
STeb1	-	1820

Cuadro 3.2: Frecuencias vibracionales armónicas (cm^{-1}) de los modos vibracionales relevantes de los vinilaldehídos (X=O,S e Y=Se,Te).

protón ha sido completamente transferido, el enlace C-XH cambiará a una unión C=X, mientras que el enlace X=Y será una unión C-YH.

3.1.2. Estructuras con Selenio y Azufre.

El mismo orden de estabilidad discutido anteriormente para las estructuras cerradas se observa cuando el Oxígeno es substituído por Azufre. Para selenotiovionilaldehídos otra vez el confórmero más estable es el **SSea1**, y presenta enlace de hidrógeno intramolecular S-H \cdots Se, mientras la segunda estructura en orden de estabilidad, **SSeb1**, presenta una interacción S \cdots Se. También en este caso la diferencia de energía entre el tautómero enentiol **SSea1** (con un enlace de hidrógeno intramolecular S-H \cdots Se) y el tautómero Selenol **SSeb3** (con un enlace de hidrógeno intramolecular S \cdots H-Se) es bastante pequeña. Fuera de estas analogías hay diferencias cuantitativas significativas entre derivados de Oxígeno y de Azufre. Como se puede ver en la tabla 3.2 para sistemas que contienen Azufre, la incrementada diferencia de estabilidad de los tautómeros b (enentiol) con respecto a los de tipo **a** (Selenol), medidos por la endotermicidad de la reacción de la figura 3.1 se reduce

Tautómero	Tensión C-X	Tensión C-Y	Tensión X...Y
OSea1	1375	718	213
OSea2	1349	896	-
OSeb3	1718	602	168
OSeb2	1756	735	-
OSeb1	1721	640	134
SSea1	784	649	148
SSea2	776	892	-
SSeb3	1151	615	129
SSeb2	1033	707	-
SSeb1	1137	614	131
OTea1	1401	585	180
OTea2	1324	748	-
OTeb3	1736	466	133
OTeb2	1753	704	-
OTeb1	1630	588	171
STea2	762	549	139
STea1	-	694	-
STeb3	1141	439	124
STeb2	1014	645	-
STeb1	886	550	149

Cuadro 3.3: Frecuencias vibracionales armónicas (cm^{-1}) de los modos vibracionales relevantes de los vinilaldehídos (X=O,S e Y=Se,Te). Continuación.

a solamente 7.9 kJ mol^{-1} . Al mismo tiempo, como podemos ver en la tabla 3.2, los enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{S-H}\cdots\text{Se}$ no son solamente mucho mas débiles que los enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{O-H}\cdots\text{Se}$, sino que además son sólo ligeramente más fuertes (sobre 6.7 kJ mol^{-1}) que los $\text{S}\cdots\text{H-Se}$. Así, como vimos para los componentes que contenían Oxígeno, estos efectos, aun siendo significativamente menores, se cancelan más o menos el uno al otro y así las especies **SSea1** y **SSeb3** están muy cerca en energía. La pequeña diferencia entre las formas **SSeb1** y **SSeb2** indica que en los selenotiovinilaldehídos la interacción calcógeno-calcógeno también es débil. También, como consecuencia de la debilidad del enlace de hidrógeno intramolecular $\text{S}\cdots\text{H-Se}$, la forma abierta **SSea2** se intuye que es ligeramente más estable que la estructura cerrada **SSeb1**.

El hecho de que en este caso los enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{S-H}\cdots\text{Se}$ y $\text{S}\cdots\text{H-Se}$ están cercanos en cuanto a fuerza se refiere se puede ver también en la densidad de carga en el correspondiente punto crítico de enlace (ver la tabla 3.2), que es sólo ligeramente más grande para el primero. Consecuentemente el alargamiento de los enlaces S-H y Se-H en la formación de los enlaces de hidrógeno intramoleculares (0.054 \AA y 0.042 \AA , respectivamente) no es muy diferente. Coherentemente, yendo de **SSea2** a **SSea1** la frecuencia de tensión de S-H aparece desplazada al rojo en 681 cm^{-1} , mientras que yendo de **SSeb2** a **SSeb3** la tensión Se-H se desplaza 464 cm^{-1} al rojo. Los cambios en la longitud de enlace y las frecuencias de tensión de los enlaces C-XH y C=Y en la formación de los enlaces de hidrógeno intramoleculares son también similares a las discutidas anteriormente para los derivados con Oxígeno (ver figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9 y tabla 3.3).

3.1.3. Compuestos con Teluro.

La situación cambia completamente cuando estudiamos los compuestos que contienen Teluro. En este caso los confórmeros más estables corresponden siempre a formas del tipo **b**, llamadas **OTeb1** y **STeb1**, estabilizadas por una interacción calcógeno-calcógeno $\text{X}\cdots\text{Y}$. Sin embargo, como en el caso de derivados con Selenio, para X=O la estructura de tipo **a** más estable, **OTea1** está estabilizada por un enlace de hidrógeno intramolecular $\text{O-H}\cdots\text{Te}$. Para X=S , sin embargo, y debido a la debilidad del enlace de hidrógeno intramolecular $\text{S-H}\cdots\text{Te}$ (ver tabla 3.2), la estructura abierta **STea1** es ligeramente (1.3 kJ mol^{-1}) más estable que la cerrada (**STea2**). También, en ambos casos, las formas **b** con enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{O}\cdots\text{H-Te}$ o $\text{S}\cdots\text{H-Te}$ están cercanas en energía a las estructuras de tipo **a** mencionadas anteriormente. Un análisis cuantitativo de la fortaleza relativa de estos enlaces de hidrógeno intramoleculares en términos de las reacciones isodésmicas 2 y 3 de la figura 3.10 nos lleva a resultados sistemáticamente paralelos a los discutidos con anterioridad para las estructuras de Se análogas (ver tabla 3.2), de hecho nuestros cálculos muestran que el enlace de hidrógeno intramolecular $\text{O-H}\cdots\text{Te}$ es sobre 38 kJ mol^{-1} más fuerte que el $\text{O}\cdots\text{H-Te}$ (ver

tabla 3.2), y otra vez esta diferencia es del mismo orden que la diferencia de estabilidad entre las formas ceto y enol (ver tabla 3.2). De forma similar, cuando el Oxígeno es reemplazado por Azufre, ambos enlaces de hidrógeno intramoleculares ($\text{S-H}\cdots\text{Te}$ y $\text{S}\cdots\text{H-Te}$) resultan más débiles y cercanos en estabilidad, la diferencia de energía entre las formas tiona y enentiol llegan a ser también pequeñas (14.7 kJ mol^{-1}). Así, Se y Te son bastantes similares en la capacidad de formar enlaces de hidrógeno intramoleculares con grupos OH y SH. También en ambas series de componentes (Se y Te), la estabilidad relativa de los tautómeros de tipo **b**, estabilizados por enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{X}\cdots\text{HTe}$, con respecto a las de tipo **a**, estabilizadas por enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{XH}\cdots\text{Te}$, es muy similar. Sin embargo, hay una gran diferencia en cuanto se tiene en cuenta las interacciones calcógeno-calcógeno. Como ha sido mencionado, estas interacciones son débiles en compuestos que contienen Selenio pero son bastante fuertes en los derivados con Teluro.

3.2. Interacciones calcógeno-calcógeno.

Como se apuntó en el artículo de Minyaev y Minkin[11], esta interacción que recibe muchos nombres, como *enlace prematuro hipervalente* o *enlace fraccionado*, fue tradicionalmente asociada con un enlace dativo $n_{\text{O}} - \sigma_{\text{YH}}^*$ (o $n_{\text{S}} - \sigma_{\text{YH}}^*$) utilizando los pares solitarios de uno de los átomos calcógenos (en nuestro caso Oxígeno o Azufre) y el orbital molecular antienlazante $\sigma_{\text{YH(Y=Se,Te)}}^*$. Esto parece ser consistente con las características espectroscópicas de RMN de ^{17}O y ^{77}Se de componentes que contienen Selenio, como ha sido mostrado recientemente por Komatsu y colaboradores. Sin embargo, al menos en el caso de derivados con Teluro, la contribución electrostática no puede ser olvidada. Para profundizar en el origen físico de las diferencias mencionadas entre derivados con Selenio y Teluro se necesita un análisis más cuantitativo de estas dos contribuciones.

Para estimar el peso de la interacción electrostática hemos evaluado las cargas atómicas netas en ambos grupos de calcógenos mediante un análisis NBO[15]. Con estos valores, y asumiendo un modelo de cargas puntuales localizadas en la misma posición relativa a las correspondientes a los núcleos, hemos calculado la energía de interacción entre ellos. Para estimar el peso del enlace dativo $n_{\text{O}} - \sigma_{\text{YH}}^*$ (o $n_{\text{S}} - \sigma_{\text{YH}}^*$) hemos evaluado la correspondiente interacción orbitalica mediante el análisis de segundo orden NBO. Aunque estas energías de interacción así obtenidas (ver tabla 3.5) no pueden ser tomadas como una medida absoluta de las contribuciones electrostáticas y covalentes, nos permiten estimar su importancia relativa en la estabilización del sistema. El primer hecho que podemos obtener de la tabla 3.5 es que ambos términos, electrostático y dativo, son mucho más pequeños en los derivados con Selenio que en los derivados con Teluro. Por otra parte, y como era esperado de la gran electronegatividad del Oxígeno respecto al Azufre, la máxima separación

de carga tiene lugar en los componentes que contienen Oxígeno.

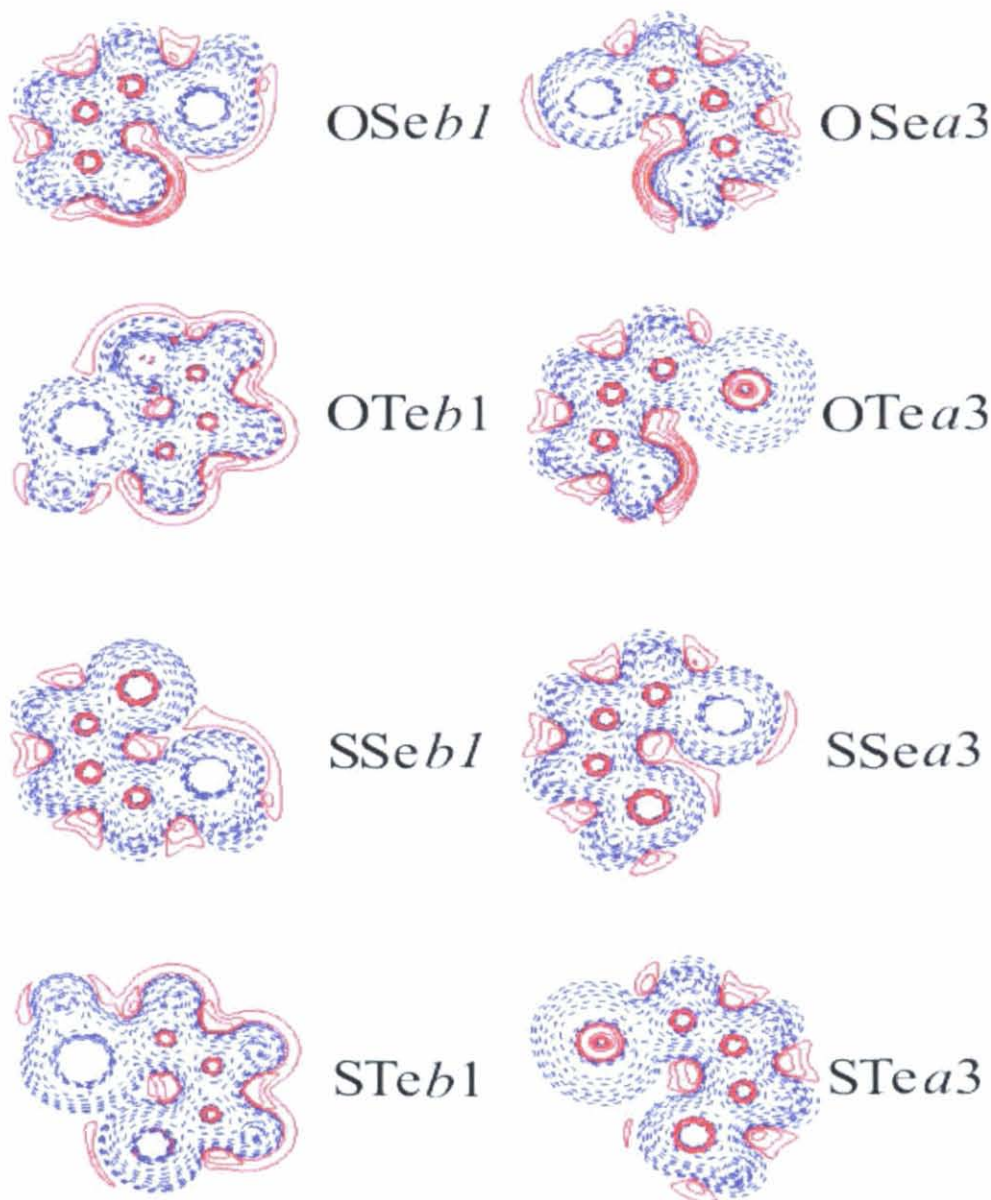


Figura 3.11: Mapas de contorno de la densidad de energía, $H(\vec{r})$, para **SeOb1**, **TeOb1**, **SeSb1** y **TeSb1**. Las líneas discontinuas corresponden a valores negativos y las líneas continuas a valores positivos.

También, y como reflejo de la baja electronegatividad del Teluro, la contribución electrostática es máxima cuando $X=O$ e $Y=Te$. También es de notar que, aunque en derivados con Te las interacciones electrostáticas y dativas son grandes, nuestros resultados indican que en los sistemas que contienen Oxígeno la primera domina claramente, mientras que lo opuesto se puede observar en las especies que contienen Azufre.

OSeb1		SSeb1	
Electrostática	Dativa	Electrostática	Dativa
-8.4	-17.4	-0.4	-3.5

Cuadro 3.4: Contribuciones electrostáticas y covalente (kJ/mol.) a la interacción calcógeno-calcógeno. Estos valores deberían ser tomados en términos relativos, no como una medida cuantitativa de la interacción en términos absolutos.

OTeb1		STeb1	
Electrostática	Dativa	Electrostática	Dativa
-63.6	-38.0	-5.4	-72.4

Cuadro 3.5: Contribuciones electrostáticas y covalente (kJ/mol.) a la interacción calcógeno-calcógeno. (Continuación). Estos valores deberían ser tomados en términos relativos, no como una medida cuantitativa de la interacción en términos absolutos.

Como se podría anticipar, la interacción ($n_O - \sigma_{YH}^*$) resulta en un alargamiento del enlace Y-H debido ala contribución del orbital antienlazante σ_{Y-H}^* . En coherencia con nuestra discusión previa, este alargamiento es mayor en Teluro (0,033 Å para X=O y 0.051 para X=S) que para derivados con Selenio (0,010 Å para X=O y 0,020 para X=S) y es también mayor para componentes que contienen Azufre que para los que contienen Oxígeno, indicando claramente que el Azufre es mejor dador electrónico que el Oxígeno. Hay un segundo factor que contribuye a hacer esta interacción más fuerte en el caso del Azufre, cuyos orbitales se solapan mejor, al ser más expandidos, con los del grupo TeH. Como consecuencia las correspondientes frecuencias de tensión aparecen desplazadas al rojo de la siguiente manera: (X=O, Y=Te) 173 cm^{-1} ; (X=S, Y=Te) 230 cm^{-1} ; (X=O, Y=Se) 66 cm^{-1} ; y (X=S, Y=Se) 135 cm^{-1} . La donación de carga de los pares solitarios del átomo de Oxígeno (o Azufre) también alargan el enlace C=O (o C=S), porque el Oxígeno (o el Azufre) recupera parte de la carga transferida al orbital σ_{YH}^* despoblando la región de enlace de C=O (o C=S). Como consecuencia, el enlace se hace más largo (ver figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9) y la frecuencia de tensión aparece desplazada al rojo (ver tabla 3.3).

Debemos enfatizar que ambos efectos están de alguna manera interconectados, en el sentido de que la fuerza de atracción electrostática en los derivados con Teluro, que lleva necesariamente un acortamiento en la distancia X-Te, favorece fuertemente la donación desde los pares solitarios de X hacia el orbital antienlazante σ_{Te-H}^* . Esto puede ser fácilmente visualizado a través del uso de mapas de contorno de la densidad de energía (ver figura 3.11). Así, en ambos derivados con Selenio, las curvas de densidad de energía

Enlace	OSea1	OSeb3	OSeb1	SSea1	SSeb3	SSeb1
C-X	0.320	0.390	0.392	0.213	0.223	0.226
C-Y	0.180	0.169	0.168	0.181	0.172	0.170
X-H	0.312	-	-	0.197	-	-
Y-H	-	0.177	0.171	-	0.166	0.168
XH...Y	0.050	-	-	0.042	-	-
X...HY	-	0.026	-	-	0.038	-
X...Y	-	-	0.021	-	-	0.020
rcp	0.014	0.011	0.015	0.011	0.010	0.013

Cuadro 3.6: Densidad de carga ($e\text{ ua}^{-3}$) de algunos puntos críticos de enlace relevantes ($X=\text{O,S}$ e $Y=\text{Se,Te}$) de los diferentes confórmeros cerrados.

asociadas con las regiones de valencia de Oxígeno (o Azufre) y Selenio no solapan, mientras lo hacen claramente en los correspondientes derivados de Teluro, como consecuencia de la corta distancia O-Te (y S-Te). La consecuencia principal en estos dos casos es que la densidad de energía evaluada en los puntos críticos de enlace O...Te (o S...Te) es negativa, como en los enlaces covalentes típicos, reflejando una interacción dativa más eficiente. Es también importante hacer constar que estas interacciones están caracterizadas por la existencia de un punto crítico de enlace, en el cual la densidad de carga refleja la fortaleza de la interacción (ver tabla 3.2), de forma similar a lo que se vio para otros enlaces débiles como los convencionales enlaces de hidrógeno[17, 18, 19]. Además, la existencia de una interacción enlazante calcógeno-calcógeno implica que **OSea1**, **SSea1**, **OTea1** y **STea1** son formalmente estructuras cíclicas, lo que es confirmado por la existencia de un punto crítico de anillo (ver tabla 3.2). Puede observarse que sistemáticamente la densidad de carga en un punto crítico de anillo de las estructuras estabilizadas con una interacción calcógeno-calcógeno es más alto que las estructuras estabilizadas por enlaces de hidrógeno intramoleculares, reflejando que en las primeras el anillo es significativamente más compacto. Se puede observar también que, dentro de cada grupo, a mayor densidad de carga en el punto crítico de anillo, más estable es el isómero.

Finalmente, debemos mencionar que las interacciones calcógeno-calcógeno en confórmeros como **OSea3**, **SSea3**, **OTea3** y **STea3** están caracterizadas por una interacción electrostática repulsiva, mientras en todos los casos la componente dativa $n_Y - \sigma_{XH}^*$ no está presente. Esto significa que cuando la interacción calcógeno-calcógeno involucra grupos C=Se (o C=Te) y OH (o SH) no es estabilizante. Podemos entonces concluir que las interacciones calcógeno-calcógeno estabilizantes sólo se producen cuando el grupo aceptor es SeH o TeO. En definitiva esto simplemente refleja el hecho de que los correspondientes orbitales σ^* antienlazantes están significativamente más bajos en energía que los correspondientes orbitales de los grupos OH o SH.

Enlace	OTea1	OTeb3	OTeb1	STea2	STeb3	STeb1
C-X	0.285	0.363	0.339	0.206	0.223	0.219
C-Y	0.106	0.103	0.107	0.107	0.104	0.108
X-H	0.293	-	-	0.191	-	-
Y-H	-	0.115	0.105	-	0.115	0.103
XH...Y	0.027	-	-	0.027	-	-
X...HY	-	0.013	-	-	0.015	-
X...Y	-	-	0.042	-	-	0.032
rcp	0.012	0.009	0.022	0.009	0.007	0.016

Cuadro 3.7: Densidad de carga ($e\text{ ua}^{-3}$) de algunos puntos críticos de enlace relevantes ($X=O,S$ e $Y=Se,Te$) de los diferentes conformeros cerrados.

Nuestros esfuerzos para tener una medida no ambigua de la energía de interacción y sus componentes, utilizando el caso intermolecular como una referencia factible, falló. En principio uno puede asumir que los complejos entre $MeOH$ y $TeCH_2$ por una parte y CH_2O y CH_3TeH por otra, nos darían estimaciones razonables de la fuerza del enlace de hidrógeno intramolecular $O-H\cdots Te$ y la interacción calcógeno-calcógeno $O\cdots TeH$ respectivamente. En el primer caso, dependiendo de la orientación relativa de las dos partes, con el H del OH apuntando o no hacia el átomo de Teluro, uno puede tener un modelo razonable para representar la forma que presenta las interacciones en los conformeros **OTea1** y **OTea2**. Sin embargo, debido al hecho de que ambas moléculas interaccionantes son libres en su orientación para así maximizar la energía de interacción, estas dos conformaciones de comienzo colapsan a una estructura única (ver figura 3.12). Esta estructura está estabilizada gracias a la formación de dos enlaces de hidrógeno. Uno de ellos involucra al átomo de Hidrógeno del grupo OH del metanol y el átomo de Carbono cargado negativamente de $TeCH_2$, y la otra involucra uno de los átomos de Hidrógeno cargado positivamente de la subunidad $TeCH_2$ y el Oxígeno del Metanol. Así, mientras la rigidez del correspondiente β -calcogenovinilaldehído facilita la interacción $O-H\cdots Te$ en el compuesto **OTea1**, en el caso intermolecular esta interacción no puede competir con los enlaces de hidrógeno más fuertes $O-H\cdots C$ y $C-H\cdots O$.

En el caso de interacciones entre CH_2O y CH_2TeH (ver figura 3.12) el correspondiente complejo está estabilizado a través de una interacción calcógeno-calcógeno, pero como fue visto anteriormente por Minyaev y Min-kin[11], hay también una contribución desde un enlace de hidrógeno débil entre el grupo $Te-H$ y el Oxígeno del Formaldehído, que impide la separación de ambos componentes. Así, un análisis más cuantitativo de las interacciones calcógeno-calcógeno, como es el caso de los enlaces de hidrógeno intramoleculares, es una cuestión abierta que requiere estudios adicionales.

Y = Se		Y = Te	
X = O	X = S	X = O	X = S
56.9	7.9	56.5	7.5

Cuadro 3.8: Energías de la reacción isodésmica $H_2CX + CH_3YH \rightarrow CH_3XH + H_2CY$ (X=O,S; Y=Se,Te). Evaluadas a nivel de teoría G2(MP2). Valores en kJ mol^{-1} .

Y = Se			
X = O		X = S	
Reacción (2)	Reacción (3)	Reacción (2)	Reacción (3)
51.1	12.1	25.5	18.8

Cuadro 3.9: Energías de las reacciones isodémicas 2 y 3 evaluadas a nivel G2(MP2). Valores en kJ mol^{-1} .

Y = Te			
X = O		X = S	
Reacción (2)	Reacción (3)	Reacción (2)	Reacción (3)
43.1	4.2	24.3	12.6

Cuadro 3.10: Energías de las reacciones isodémicas 2 y 3 evaluadas a nivel G2(MP2). Valores en kJ mol^{-1} .

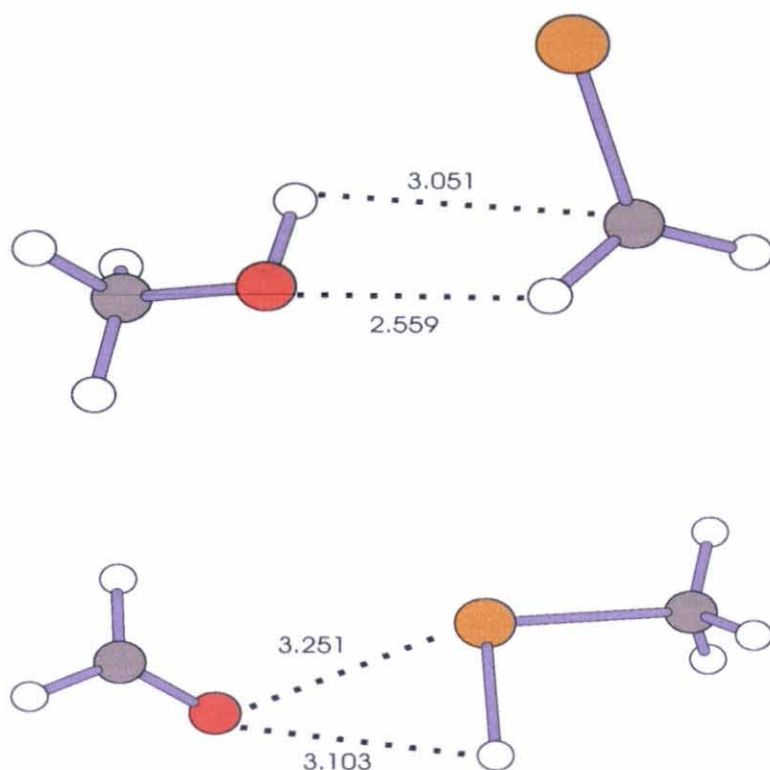


Figura 3.12: Conformaciones de equilibrio de los complejos entre CH_3OH y CH_2Te y entre CH_2O y CH_3TeH , obtenidos a nivel B3LYP/6-31+G(d).

3.3. Barreras de transferencia protónica.

Hemos considerado de interés investigar el mecanismo de transferencia protónica que conectaría en cada caso los dos tautómeros estabilizados a través de un enlace de hidrógeno intramolecular, porque estos sistemas podrían ser modelos apropiados para investigar mecanismos de láseres de pulso ultrarápido de isomerización controlada tal y como se apuntó anteriormente para el caso del tiomalonaldehído. De acuerdo a nuestros resultados podemos distinguir dos situaciones diferentes: a) sistemas que presentan una barrera de energía pequeña para la transferencia protónica, y como consecuencia, o el estado vibracional fundamental del isómero menos estable está por encima de la barrera de energía (como es el caso de **STe-a2-b3** y **OSe-a1-b3**) o es muy cercano a este (como en **SSe-a1-b3**); b) Sistemas como **OTe-a1-b3** que presentan una barrera de activación razonablemente alta ($> 20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Los primeros son buenos ejemplos, como los derivados de TMA[10], de enlaces de hidrógeno de barrera baja, que recibieron una gran atención últimamente[20, 21, 22]. El último es un buen candidato para modelo de isomerizaciones de transferencia protónica entre los dos isómeros, **OTea1** y **OTeb3** que están casi degenerados.

Capítulo 4

Afinidades protónicas de β -calcogenovinilaldehídos.

4.1. Lugares preferidos para protonación y deprotonación.

Los sistemas bajo estudio son susceptibles de llevar a cabo la protonación en cualquiera de los dos heteroátomos así como en los átomos de Carbono que forman parte del esqueleto insaturado. De forma similar, en el proceso de deprotonación, el protón puede ser extraído de un enlace CH o de enlaces XH o YH. Para estimar si los procesos de protonación y deprotonación que involucran átomos de Carbono pueden competir con los procesos de protonación y deprotonación que involucran los heteroátomos hemos investigado de forma sistemática la estabilidad relativa de todas las estructuras protonadas y deprotonadas posibles para los compuestos en los que X es Oxígeno e Y es Selenio. Las estructuras de las especies investigadas están recogidas en la figuras 4.1, 4.3, 4.2 y 4.4 y las correspondientes energías totales y estabilidades relativas están en la tabla 4.2. Para hacer más sistemática nuestra discusión los diferentes neutros serán identificados especificando los dos átomos calcógenos XY seguidos por la letra que identifica el correspondiente confórmero. Adoptaremos un procedimiento similar para nombrar las especies protonadas, de tal forma que puedan ser fácilmente relacionadas con las estructuras neutras de las cuales se pueden formar directamente. A este respecto debería notarse que la protonación de la estructura **c** en X y protonación de la estructura **d** en Y llevan a un catión común, cdH^+ . Las estructuras de los correspondientes neutros se pueden obtener del capítulo anterior, aunque se han incluido en la figuras 4.1, 4.3, 4.2 y 4.4 para facilitar la discusión.

Se puede observar que la protonación y deprotonación tiene lugar preferentemente en los heteroátomos Oxígeno o Selenio. Las especies protonadas en Carbono, llamadas $OSeCH^+(1, 2, 3)$ están en torno a los $71-201 \text{ kJ mol}^{-1}$ por encima en energía que las especies protonadas en los átomos de Oxígeno

o Selenio. De forma similar los aniones obtenidos por pérdida de protón de los enlaces CH, llamados **OSeC⁻** (1, 2, 3), están también 176-272 kJ mol⁻¹ sobre los obtenidos cuando el protón se elimina de los grupos OH o SeH. Así, para el resto de componentes del grupo de estudio deberíamos concentrar nuestra atención exclusivamente en las especies donde la protonación y deprotonación involucra los heteroátomos.

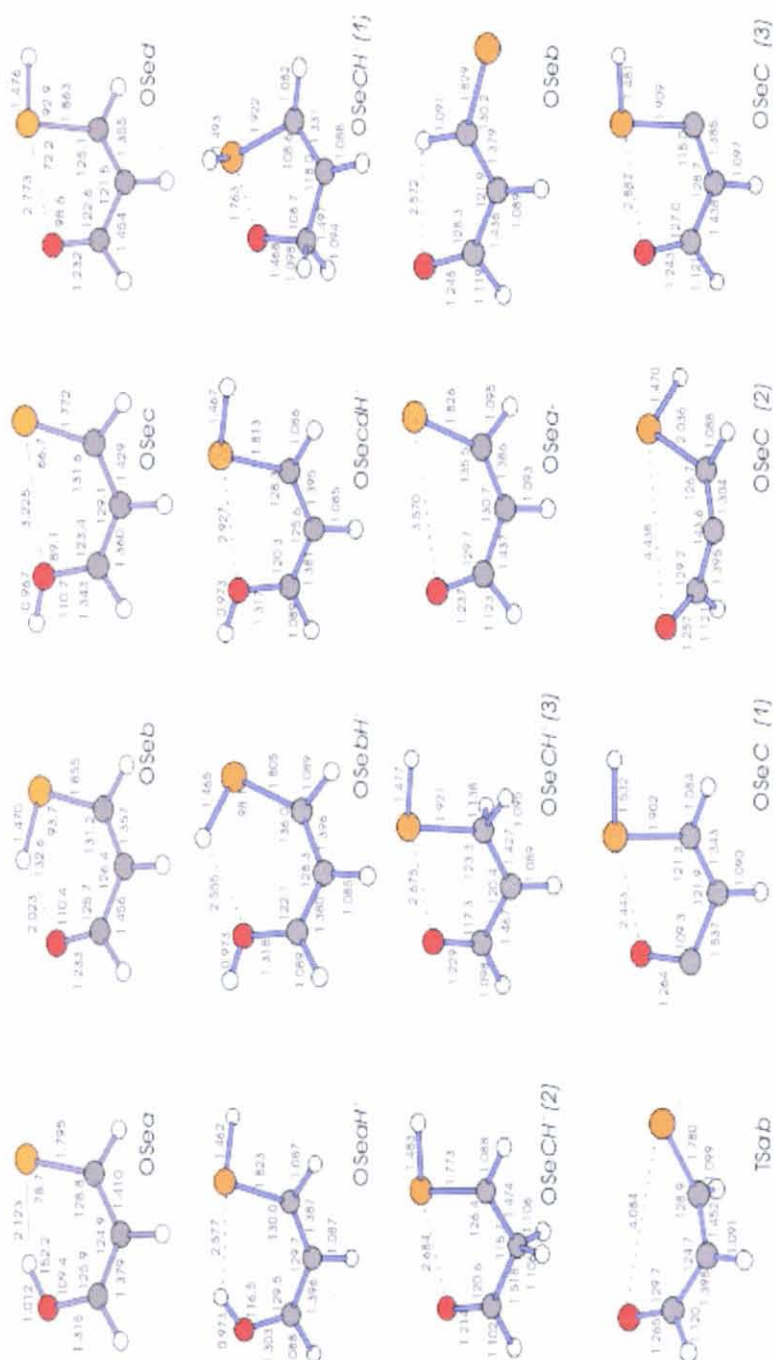


Figura 4.1: Estructuras con X=O e Y=Se.

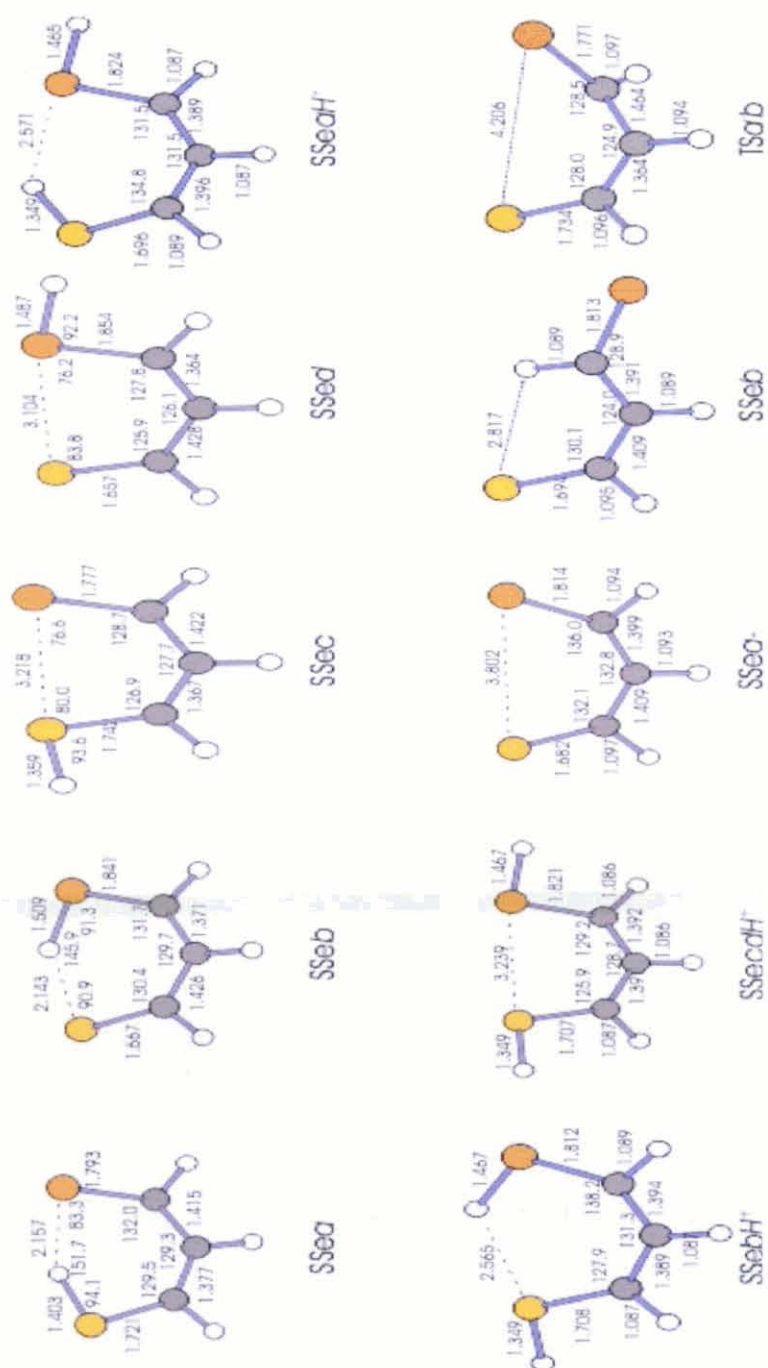


Figura 4.2: Estructuras con X=S e Y=Se.

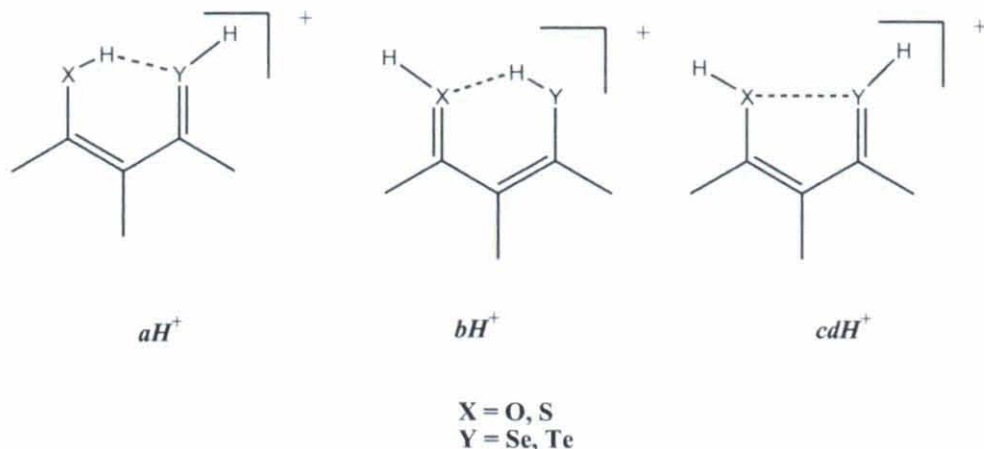
Cuando consideramos estas especies protonadas, solamente tenemos tres conformeros como podemos ver en la figura 4.1.

Especies	B3LYP			G2(MP2)	
	E	ZPE	ΔE	E	ΔE
Compuestos con Selenio					
OSea	-2593.54853	0.06479	0	-2592.01744	0.0
OSeb	-2593.54071	0.06076	10	-2592.01486	7
OSed	-2593.54255	0.06085	5	-2592.01602	4
OSeaH+	-2593.86870	0.07379	29	-2592.32461	31
OSebH+	-2593.87716	0.07445	9	-2592.33255	10
OSecdH+	-2593.88067	0.07457	0	-2592.33640	0.0
OSeCH+(1)	-2593.82844	0.07348	134	-	-
OSeCH+(2)	-2593.85015	0.07154	72	-	-
OSeCH+(3)	-2593.79733	0.06846	203	-	-
OSea-	-2593.00739	0.05118	34	-	-
OSeb-	-2593.02056	0.05149	0	-	-
OSeC-(1)	-2592.91148	0.04600	272	-	-
OSeC-(2)	-2592.94712	0.04520	176	-	-
OSeC-(3)	-2592.93877	0.04671	202	-	-
TSa-b-	-2592.95819	0.04584	149	-	-
SSea	-2916.50792	0.05927	0	-2914.75377	0
SSeb	-2916.50320	0.05830	10	-2914.75079	8
SSed	-2916.50546	0.05896	5	-2914.75161	5
SSeaH+	-2916.84050	0.06877	14	-2915.07303	16
SSebH+	-2916.84168	0.06883	11	-2915.07384	14
SSecdH+	-2916.84603	0.06885	0	-2915.07928	0
SSea-	-2915.97696	0.04968	39	-	-
SSeb-	-2915.99189	0.04982	0	-	-
TSa-b-	-2915.94184	0.04682	123	-	-

Cuadro 4.1: Energías totales E (hartree), Energías del punto cero ZPE (hartree) y energías relativas ΔE (kJ mol^{-1})

Especies	B3LYP			G2(MP2)	
	E	ZPE	ΔE	E	ΔE
Compuestos con Teluro					
OTea	-199.44997	0.06369	36	-199.03393	37
OTeb	-199.44388	0.05792	37	-199.03372	37
OTed	-199.45918	0.05911	0	-199.04788	0
OTeaH+	-199.77805	0.07109	40	-199.35055	46
OTebH+	-199.78865	0.07175	14	-199.36057	19
OTecdH+	-199.79415	0.07193	0	-199.36791	0
OTea-	-198.91989	0.05045	32	-	-
OTeb-	-198.93216	0.05065	0	-	-
TSa-b-	-198.86105	0.04707	177	-	-
STea	-522.41120	0.05820	39	-521.77287	42
STeb	-522.40333	0.05599	54	-521.76743	56
STed	-522.42485	0.05691	0	-521.78882	0
STeaH+	-522.75027	0.06575	19	-522.10072	20
STebH+	-522.75381	0.06636	11	-522.10265	15
STecdH+	-522.75790	0.06619	0	-522.10858	0
STea-	-521.88815	0.04884	35	-	-
STeb-	-521.90177	0.04891	0	-	-
TSa-b-	-521.84511	0.04584	140	-	-

Cuadro 4.2: Energías totales E(hartree), Energías del punto cero ZPE (hartree) y energías relativas ΔE (kJ mol^{-1}). Continuación.



de la naturaleza del átomo calcógeno Y, mientras que las estructuras del tipo aH^+ son sistemáticamente las menos estables. También es importante notar que tanto el método B3LYP/6-311+G(3df,2p) como el G2(MP2) nos llevan a resultados similares para estas estabilidades relativas.

Analicemos entonces en mayor detalle el origen de los cambios en la estabilidad relativa observados en los componentes que contienen Selenio tras la protonación.

La protonación lleva consigo un efecto significativo en la fortaleza de las interacciones calcógeno-calcógeno y en la fortaleza de los enlaces de hidrógeno intramoleculares. De hecho, yendo desde las especies **d** a las correspondientes formas protonadas cdH^+ , la distancia $X \cdots Y$ aumenta significativamente apuntando a una interacción calcógeno-calcógeno menos efectiva. Esto es confirmado además por la densidad de carga en el correspondiente punto crítico de enlace, que es bastante más pequeño para las especies protonadas que para las neutras (ver tabla 4.8). Como hemos mostrado para los sistemas neutros, dos contribuciones son las responsables de estas interacciones estabilizantes, una asociada con el enlace dativo $n_O - \sigma_{YH}^*$ (o $n_S - \sigma_{YH}^*$) involucrando los pares solitarios del átomo calcógeno X y el orbital molecular antienlazante σ_{Y-H}^* y la otra asociada con las interacciones electrostáticas entre las distribuciones de carga de los dos calcógenos. Para estimar el peso de la interacción electrostática hemos evaluado las cargas atómicas netas en ambos grupos de calcógenos por medio del análisis NBO. Con estos valores, y asumiendo un modelo de cargas puntuales donde las cargas están localizadas en los correspondientes núcleos, hemos estimado la energía de interacción entre ellos. Para estimar el peso del enlace dativo $n_O - \sigma_{YH}^*$ (o $n_S - \sigma_{YH}^*$) hemos evaluado la correspondiente interacción orbital por medio de un análisis de segundo orden NBO[24]. Aunque las energías de interacción obtenidas no pueden ser tomadas como una medida absoluta de las interacciones electrostáticas y covalentes, como comentamos en el tema anterior, nos permiten estimar su importancia relativa en la estabilización del sistema (ver tabla

X= O; Y = Se		X = S; Y = Se	
Electrostática	Dativa	Electrostática	Dativa
-8	+10	+7	+2

Cuadro 4.3: Cambios en las contribuciones electrostáticas y covalentes (kJ mol^{-1}) en la interacción calcógeno-calcógeno al ir de especies neutras de tipo **d** a formas protonadas cdH^+ . Estos cambios fueron evaluados sustrayendo de los valores obtenidos de las especies protonadas el valor correspondiente al compuesto neutro. Ya que las interacciones son atractivas (negativas) un signo positivo denota que el efecto de estabilización decrece en la protonación.

X = O; Y =Te		X = S, Y = Te	
Electrostática	Dativa	Electrostática	Dativa
-6	+38	+7	+62

Cuadro 4.4: Cambios en las contribuciones electrostáticas y covalentes (kJ mol^{-1}) en la interacción calcógeno-calcógeno al ir de especies neutras de tipo **d** a formas protonadas cdH^+ . Continuación.

4.4).

La primera consecuencia obvia de la protonación en X para llevar a especies cdH^+ es una disminución en la habilidad dadora de X. Como consecuencia hay una disminución sistemática de la contribución dativa de la interacción calcógeno-calcógeno, que es más pronunciada para sistemas que contienen Teluro (ver tabla 4.4). Esto se refleja en un incremento de la distancia $X\cdots Y$ y un acortamiento del enlace Y-H ($Y=\text{Se,Te}$) yendo de la forma neutra a la protonada (ver figuras 4.1, 4.3, 4.2 y 4.4). Consecuentemente la frecuencia de tensión $X\cdots Y$ aparece desplazada al rojo, mientras que la tensión Y-H está desplazada al azul (ver tabla 4.10). También, de forma

Compuestos con Selenio						
Enlace	OSea	OSeaH+	OSeb	OSebH+	OSed	OSecdH+
X-H	0.312	0.338	-	0.335	-	0.335
Y-H	-	0.171	0.177	0.172	0.171	0.172
XH...Y	0.048	0.010	-	-	-	-
X...HY	-	-	0.026	0.015	-	-
X...Y	-	-	-	-	0.021	0.014

Cuadro 4.5: Densidad de carga ($e\text{ ua}^{-3}$) de algunos puntos críticos de enlace relevantes ($X=\text{O,S}; Y=\text{Se,Te}$) de las formas neutras y protonadas de los β -calcogenovinil(tio)aldehídos.

Enlace	SSea	SSeaH+	SSed	SSecdH+
X-H	0.197	0.208	-	0.209
Y-H	-	0.171	0.168	0.171
XH...Y	0.042	0.013	-	-
X...HY	-	-	-	-
X...Y	-	-	0.020	0.011

Cuadro 4.6: Densidad de carga (e ua^{-3}) de algunos puntos críticos de enlace relevantes (X=O,S; Y=Se,Te) de las formas neutras y protonadas de los β -calcogenovinil(tio)aldehídos. Continuación.

Compuestos con Teluro						
Enlace	OTea	OTeaH+	OTeb	OTebH+	OTed	OTecdH+
X-H	0.293	0.338	-	0.338	-	0.336
Y-H	-	0.057	0.115	0.050	0.045	0.056
XH...Y	0.027	0.009	-	-	-	-
X...HY	-	-	0.013	0.011	-	-
X...Y	-	-	-	-	0.042	0.017

Cuadro 4.7: Densidad de carga (e ua^{-3}) de algunos puntos críticos de enlace relevantes (X=O,S; Y=Se,Te) de las formas neutras y protonadas de los β -calcogenovinil(tio)aldehídos. Continuación.

Enlace	STea	STeaH+	STed	STecdH+
X-H	0.191	0.207	-	0.208
Y-H	-	0.057	0.044	0.050
XH...Y	0.027	0.012	-	-
X...HY	-	-	-	-
X...Y	-	-	0.032	0.012

Cuadro 4.8: Densidad de carga (e ua^{-3}) de algunos puntos críticos de enlace relevantes (X=O,S; Y=Se,Te) de las formas neutras y protonadas de los β -calcogenovinil(tio)aldehídos. Continuación.

Tautómero	Tensión X-H	Tensión Y-H
OSea	2889	-
OSeaH+	3732	2424
OSeb	-	2326
OSebH+	3757	2420
OSed	-	2304
OSecdH+	3757	2386
SSea	1991	-
SSeaH+	2690	2382
SSeb	-	1909
SSebH+	2684	2387
SSed	-	2237
SSecdH+	2689	2373
OTea	3077	-
OTeaH+	3691	2094
OTeb	-	2078
OTebH+	3776	2106
OTed	-	1876
OTecdH+	3775	2060
STea	2128	-
STeaH+	2667	2084
STeb	-	2084
STebH+	2691	2102
STed	-	1820
STecdH+	2696	2071

Cuadro 4.9: Frecuencias vibracionales armónicas (cm^{-1}) de modos vibracionales relevantes de β calcogenovinil(tio)aldehídos ($X=O,S$; $Y=Se,Te$) y sus formas protonadas.

coherente, la densidad de carga en el punto crítico de enlace $X\cdots Y$ decrece mientras que en el punto crítico de enlace $Y-H$ aumenta (ver tabla 4.8).

Como hemos mencionado anteriormente, las especies cdH^+ también se pueden ver como la forma protonada de las formas neutras de tipo **c**, donde la interacción calcógeno-calcógeno es repulsiva[23]. Es bien sabido que en este caso la protonación del sistema implica un aumento significativo de esta interacción ya que la formación de un enlace $Y-H$ hace posible la existencia de un enlace dativo $n_X - \sigma_{YH}^*$ que no puede existir en la forma neutra. En concordancia con esto, la distancia $X\cdots Y$ decrece significativamente (ver figuras 4.1, 4.3, 4.2 y 4.4) yendo de las estructuras **c** a las estructuras cdH^+ , mientras que el enlace $X-H$ se hace ligeramente más largo. Esto confirma que el enlace dativo estabilizante $n_X - \sigma_{YH}^*$ sólo tiene lugar desde los pares solitarios del átomo calcógeno más electronegativo (X) hacia el

Tautómero	Tensión C-X	Tensión C-Y	Tensión X...Y
OSea	1375	718	213
OSeaH+	1398	661	134
OSeb	1718	602	168
OSebH+	1542	637	168
OSed	1721	640	134
OSecdH+	1540	684	144
SSea	784	649	148
SSeaH+	770	614	126
SSeb	1151	615	129
SSebH+	800	606	125
SSed	1137	614	131
SSecdH+	801	618	118
OTea	1401	585	180
OTeaH+	1520	536	90
OTeb	1741	464	140
OTebH+	1516	513	141
OTed	1630	588	171
OTecdH+	1495	584	132
STea	762	549	139
STeaH+	1147	523	100
STeb	1141	439	124
STebH+	1017	496	119
STed	886	550	149
STecdH+	997	538	100

Cuadro 4.10: Frecuencias vibracionales armónicas (cm^{-1}) de modos vibracionales relevantes de β calcogenovinil(tio)aldehídos ($X=O,S$; $Y=Se,Te$) y sus formas protonadas. Continuación.

orbital molecular antienlazante σ_{YH}^* que involucra el átomo calcógeno menos electronegativo (Y).

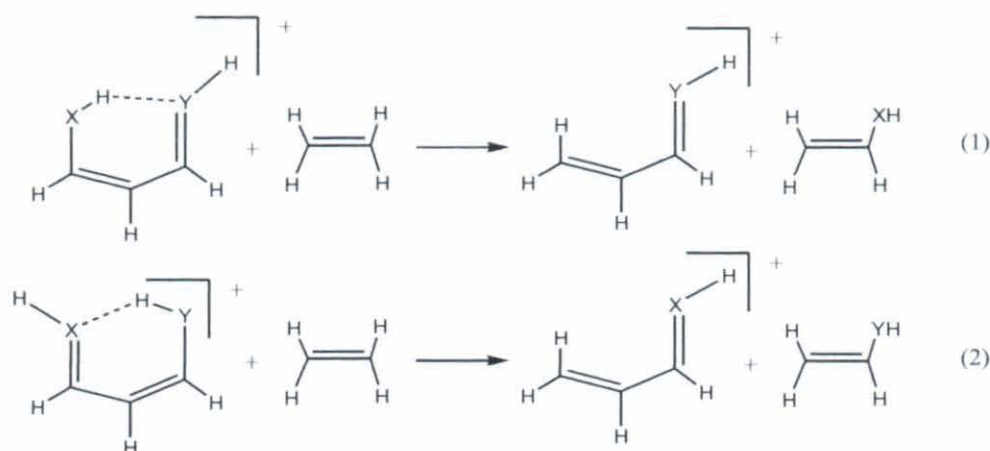
Para el caso particular de derivados de Azufre, el término electrostático llega a ser repulsivo en lugar de atractivo debido a la significativa redistribución de carga producida por la adicción de un protón (ver tabla 4.4), también contribuyendo al debilitamiento de la interacción calcógeno-calcógeno.

La primera conclusión de este análisis es que la existencia de la interacción calcógeno-calcógeno lleva a una menor basicidad intrínseca de la que se esperaría para estos compuestos, ya que este efecto estabilizante es menor para las especies protonadas que para las neutras.

4.3. Efectos de la protonación en la fortaleza de los enlaces de hidrógeno intramoleculares.

La protonación de las estructuras **a** y **b** que lleva a las especies aH^+ y bH^+ respectivamente, involucra también un debilitamiento de los correspondientes enlaces de hidrógeno intramoleculares. Esto se refleja en una disminución de la densidad de carga en el correspondiente punto crítico de enlace (ver tabla 4.8) y también un desplazamiento al azul de la frecuencia de tensión X-H (y Y-H) yendo de las formas neutras a las protonadas (ver tabla 4.10). Para cuantificar estos efectos hemos estimado la fortaleza relativa de los enlaces de hidrógeno intramoleculares $XH\cdots Y$ con respecto a $X\cdots HY$ utilizando las reacciones isodésmicas 1 y 2 que podemos ver en la figura 4.3. Las correspondientes energías calculadas están recogidas en la tabla 4.12. Se puede observar que ambas reacciones son sistemáticamente endotérmicas, reflejando el efecto estabilizante de ambos enlaces de hidrógeno intramoleculares $X-H\cdots Y$ y $X\cdots H-Y$, como vimos en el capítulo anterior para los neutros. Sin embargo, mientras que las formas de tipo **a** de los neutros exhiben un enlace de hidrógeno intramolecular más fuerte que los tautómeros **b**, para las correspondientes especies protonadas tenemos lo contrario, y las formas de tipo aH^+ muestran un enlace de hidrógeno intramolecular más débil que las estructuras de tipo bH^+ . Consecuentemente, mientras, por ejemplo, el enlace SeH se acorta solamente 0,005 Å yendo de **OSeb** a **OSebH⁺** y su frecuencia de tensión aparece desplazada al azul en 98 cm^{-1} . De forma similar la distancia de enlace OH disminuye en 0,039 Å y su frecuencia de tensión aumenta en 843 cm^{-1} al pasar de **OSea** a **OSeaH⁺**.

El hecho de que la forma cdH^+ es siempre la más estable parece indicar que para sistemas que contienen Selenio la desestabilización de los enlaces de hidrógeno intramoleculares es, en términos relativos, mayor que la desestabilización de la interacción calcógeno-calcógeno. Esto jugará un papel importante en las basicidades intrínsecas.



Y = Se			
X = O		X = S	
Reacción (1)	Reacción (2)	Reacción (1)	Reacción (2)
41	58	43	47

Cuadro 4.11: Energías (kJ mol^{-1}) de las reacciones isodésmicas (1) y (2) de la figura 4.3 evaluadas a nivel de teoría G2(MP2).

4.4. Afinidades protónicas.

Para derivados de Selenio la forma neutra más estable es del tipo **a**, que no puede llevar a la estructura protonada más estable cdH^+ por protonación directa. Por ello hemos estimado también la barrera de activación que conecta las estructuras aH^+ y cdH^+ a través de una rotación interna del grupo O-H (y S-H). Los valores encontrados (34 kJ mol^{-1} (X=O) y 60 kJ mol^{-1} (X=S)) son suficientemente altos para concluir que tal isomerización no tendrá lugar bajo condiciones experimentales normales. Bajo estas circunstancias los β -selenovinialaldehídos, $\text{HC}(=\text{X})\text{-CH}=\text{CH}\text{-CSeH}$ (X=O,S) deberían ser bases de Selenio en fase gas y sus afinidades protónicas (823 y 854 kJ mol^{-1} respectivamente) (ver tabla 4.14) altas por la diferencia de entalpía entre las

Y = Te			
X = O		X = S	
Reacción (1)	Reacción (2)	Reacción (1)	Reacción (2)
28	74	39	66

Cuadro 4.12: Energías (kJ mol^{-1}) de las reacciones isodésmicas (1) y (2) de la figura 4.3 evaluadas a nivel de teoría G2(MP2). Continuación.

	X= O; Y = Se		X = S; Y = Se	
Proceso	B3LYP	G2(MP2)	B3LYP	G2(MP2)
$a \rightarrow aH^+$	823	812	854	844
$d \rightarrow cdH^+$	858	847	874	866

Cuadro 4.13: Afinidades protónicas (kJ mol^{-1}) asociadas con dos procesos diferentes de protonación Negrita denota las afinidades protónicas asociadas con las especies neutras más estables.

	X = O; Y =Te		X = S; Y = Te	
Proceso	B3LYP	G2(MP2)	B3LYP	G2(MP2)
$a \rightarrow aH^+$	848	838	876	867
$d \rightarrow cdH^+$	852	846	856	845

Cuadro 4.14: Afinidades protónicas (kJ mol^{-1}) asociadas con dos procesos diferentes de protonación Negrita denota las afinidades protónicas asociadas con las especies neutras más estables. Continuación.

formas correspondientes aH^+ y **a**. Dado que la diferencia de energía entre las formas **a** y **d** es solamente 5 kJ mol^{-1} , la posibilidad de tener isómeros tipo **d** en fase gas no puede ser descartada, y así, algunas especies protonadas de tipo cdH^+ pueden producirse en la protonación. En tal caso la afinidad protónica calculada, evaluada de las entalpías de las estructuras cdH^+ y **d**, sería mucho más alta (858 y 874 kJ mol^{-1} respectivamente). A la inversa, los compuestos HC(=X)-CH=CH-CTeH (X=O,S), para los cuales la forma **d** es la estructura neutra más estable, se comportarán como bases de Oxígeno o de Azufre en fase gas, con afinidades protónicas de 852 y 856 kJ mol^{-1} respectivamente. También se puede observar que hay un buen acuerdo entre los valores calculados a nivel B3LYP/6-311+G(3df,2p) y G2(MP2), aunque el primero sistemáticamente sobreestima al segundo en 8 kJ mol^{-1} de media.

En resumen, si se asume que solamente el confórmero neutro más estable está presente en fase gas, los derivados de Selenio serán bases de Selenio, mientras que los correspondientes análogos que contienen Teluro serán bases de Oxígeno y Azufre.

Si se considera el proceso de protonación que lleva a la formación de estructuras cdH^+ , aparentemente, de los valores de la tabla 4.14, la basicidad intrínseca de los átomos Oxígeno o Azufre depende sólo ligeramente de la naturaleza del átomo calcógeno Y, siendo la mayor diferencia 18 kJ mol^{-1} . Sin embargo, la basicidad intrínseca de la forma **d** de los derivados de Selenio es mayor que la correspondiente a los análogos que contienen Teluro, debido a que la habilidad donadora de los átomos de Oxígeno y Azufre del último debería ser mayor, debido a la menor electronegatividad del Teluro con respecto al Selenio. Esto se puede entender si uno se da cuenta que la inter-

X= O; Y = Se	X = S; Y = Se	X = O; Y =Te	X = S, Y = Te
1391	1375	1399	1355

Cuadro 4.15: Acideces en fase gas (kJ mol^{-1}). Estos valores han sido obtenidos a nivel B3LYP/6-311+G(3df,2p) para la deprotonación de las especies neutras más estables.

acción calcógeno-calcógeno es particularmente grande para los componentes que contienen Teluro, y la relativa disminución de su fuerza en la protonación también es mayor para derivados con Teluro. De hecho, yendo de **OSed** a **OSecdH⁺** la distancia Se...O aumenta 0,154 Å, mientras que yendo de **OTed** a **OTecdH⁺** este incremento (0,351 Å) es más o menos el doble. En cualquier caso nuestros resultados indican que, como se encontró anteriormente para derivados de carbonilo y tiocarbonilo[25], los derivados de Azufre son bases más fuertes que las de Oxígeno.

4.5. Acideces en fase gas.

Las estructuras de los aniones formados por pérdida del protón unido a cualquiera de los átomos calcógeno se pueden ver en las figuras 4.1, 4.3, 4.2 y 4.4. Las energías totales y relativas, así como las correspondientes acideces están reflejadas en la tabla 4.2. En este caso debe ser tenido en cuenta que todos los confórmeros neutros llevarán a un único anión a^- , aunque debido a la repulsión entre los pares electrónicos de X e Y, la conformación b^- es sistemáticamente más estable en 32-40 kJ mol^{-1} . Sin embargo, la conexión entre ambos confórmeros involucra una rotación interna del grupo -CHY que implica barreras de activación significativamente altas (X=O 123; X=S 149 kJ mol^{-1}) (ver tabla 4.2). Así, bajo condiciones experimentales normales, solamente el confórmero a^- debería observarse. Por otra parte, si uno tiene en cuenta que para los derivados con Selenio el confórmero más estable (tipo **a**) está estabilizado gracias a la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular X-H...Se (X=O,S), que es eliminado en el proceso de deprotonación, estos componentes deberían exhibir una acidez intrínseca menor que la esperada en la ausencia de este enlace de hidrógeno intramolecular.

Para derivados con Teluro la situación es diferente dado que el confórmero neutro más estable está estabilizado gracias a una interacción calcógeno-calcógeno X...Te. De las distancias X...Te en el anión es obvio que tras la deprotonación la interacción calcógeno-calcógeno llega a ser más repulsiva que atractiva. Esto es confirmado por el hecho de que en el anión no se encuentra un punto crítico de enlace X...Te. También el análisis de la interacción X...Te en términos de las contribuciones electrostática y dativa muestra que la última desaparece mientras que la primera se hace sistemáticamente repulsiva. Esto implica que todos estos componentes exhibirán una menor acidez que

la esperada en ausencia de estas interacciones. Como también se vio en las afinidades protónicas, las acideces no dependen mucho de la naturaleza del átomo calcógeno Y involucrado. Sin embargo, los derivados de Azufre son ácidos más fuertes en fase gas que los análogos que contienen Oxígeno.

4.6. Conclusiones.

Como hemos podido observar, los selenovinilaldehídos y selenoviniltioaldehídos se comportan como bases de Te en fase gas, ya que el confórmero neutro más estable está estabilizado por un enlace de hidrógeno intramolecular $X - H \cdots Se$ ($X=O,S$). Por el contrario los correspondientes análogos que contienen Teluro se comportan como bases de Oxígeno o de Azufre ya que el confórmero más estable está estabilizado por interacciones calcógeno-calcógeno. Sin embargo, para todos los compuestos con Selenio y Teluro, el confórmero protonado cdH^+ , que tiene un enlace dativo calcógeno-calcógeno $X \cdots Y - H$, es más estable que los estabilizados por enlace de hidrógeno intramolecular. Debido a las barreras de tautomerización, que son altas, entre las estructuras aH^+ y cdH^+ para compuestos con Selenio, solamente el primero debería observarse en fase gas bajo condiciones experimentales normales. La presencia de interacciones calcógeno-calcógeno o enlaces de hidrógeno intramoleculares son responsables de la baja basicidad de estas especies, desde que todas las interacciones son más débiles en las formas protonadas. De forma similar, todas ellas son ácidos más débiles de lo esperado ya que la deprotonación resulta en un anión que está desestabilizado significativamente respecto a la especie neutra. La pérdida de un protón de grupos $X - H$ o $Y - H$ es mucho más favorable que de los grupos $C - H$. Así, para compuestos con Selenio, el proceso de deprotonación implica la desaparición del enlace de hidrógeno intramolecular $X - H \cdots Se$ ($X=O,S$) presente en el confórmero neutro más estable, mientras que para los compuestos que contienen Teluro, la interacción estabilizante $X \cdots Y - H$ presente en el neutro más estable llega a ser repulsiva en el correspondiente anión.

Capítulo 5

¿Están las interacciones Calcógeno-Calcógeno asistidas por resonancia?

5.1. Introducción.

Como hemos visto en capítulos anteriores, en los selenovinilaldehídos y selenotiovinilaldehídos los enlaces de hidrógeno intramoleculares $O - H \cdots Se$ y $S - H \cdots Se$ son más fuertes que las interacciones $O \cdots Se$ y $S \cdots Se$, aunque para compuestos que contienen Teluro se encuentra lo opuesto. Estas diferencias son debidas a diferencias dramáticas entre los compuestos que tienen Selenio y los que tienen Teluro en cuanto a las interacciones $X \cdots Y$ ($X=O,S$; $Y=Se,Te$) donde para los derivados con Selenio son bastante pequeñas mientras que para los compuestos con Teluro son bastante grandes. Como consecuencia, mientras que para compuestos que contienen Selenio el mínimo global de la superficie de energía potencial corresponde a tautómeros $X - H \cdots Y$, para los sistemas que contienen Teluro el mínimo global corresponde a tautómeros con interacción $X \cdots Y - H$, habiendo visto en los capítulos anteriores que estas interacciones débiles juegan un papel crucial en la basicidad intrínseca y acidez de estos sistemas.

El aumento de estabilidad de los enlaces de hidrógeno intramoleculares en el tiomalonaldehído han sido asociados frecuentemente con el fenómeno llamado RAHB (Enlace de Hidrógeno Asistido por Resonancia)[26, 27, 28, 29], es decir, la estabilización resulta de una deslocalización de carga alimentada por la formación del enlace de hidrógeno intramolecular. Algo sin responder es si efectos resonantes similares pueden ser responsables del aumento de estabilidad de tautómeros con interacción $X \cdots Y - H$ en el caso de compuestos que contienen Selenio y Teluro, es decir, si las interacciones calcógeno-calcógeno observadas en los β calcogenovinilaldehídos con Selenio y Teluro aumentan por un posible efecto de deslocalización de carga.

Para analizar esta posibilidad hemos comparado las estructuras, estabilidades y características de enlace de los β calcogenovinilaldehídos estudiados

con anterioridad, con los correspondientes análogos saturados ($CH(X) - CH_2 - CH_2YH$, $X, Y = O, S, Se, Te$) donde no hay efectos de deslocalización, si bien esta vez nos limitaremos a los tautómeros **a-d** (ver figura 5.1) ya que estos conformeros son sistemáticamente más bajos en energía que el resto de los conformeros con la cadena alifática extendida.

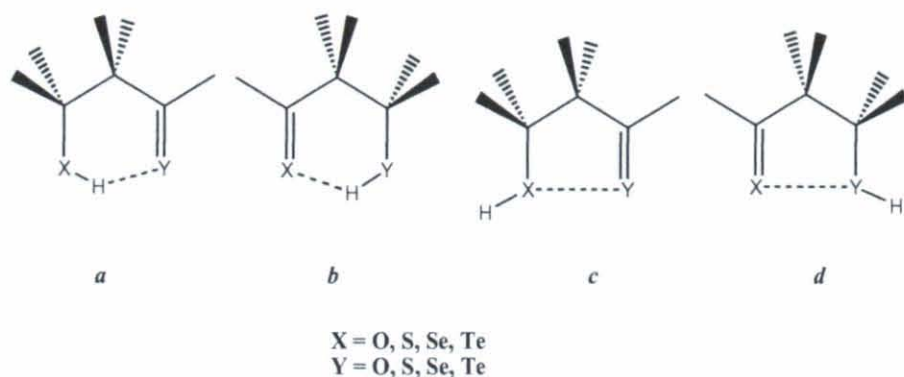


Figura 5.1: Esquema con las estructuras estudiadas.

Las geometrías de los distintos conformeros $CH(X) - CH_2 - CH_2 - YH$ ($X, Y = O, S, Se, Te$) estudiados, y recogidas en las figuras (5.2, 5.3, 5.4, 5.5) fueron optimizadas utilizando la teoría del funcional de la densidad B3LYP[1, 2] con una base 6-31G*, utilizando el pseudopotencial y la base descrita con anterioridad para el átomo de Teluro. De este cálculo también obtuvimos las frecuencias armónicas de todas las estructuras y las energías finales las obtuvimos mediante cálculos únicos a nivel B3LYP con base 6-311+G(3df,2p) con las geometrías obtenidas, utilizando también el pseudopotencial y la base correspondiente para el átomo de Teluro vistos con anterioridad.

Las características de enlace de los diferentes tautómeros fueron analizadas, como en casos anteriores, por medio de las teorías "átomos en moléculas" [3], de Bader, y el análisis del "orden de enlace natural" [4] de Weinhold y colaboradores, que nos permitirán obtener los diferentes puntos críticos de enlace cuya densidad de carga es una buena indicación de la fuerza del enlace, y las distribuciones de carga, con la posibilidad así de evaluar cuantitativamente las interacciones atractivas intramoleculares que podrían ser responsables de la estabilidad de las estructuras **c-** y **d-**, respectivamente.

También hemos llevado a cabo un análisis mediante la teoría de resonancia natural (NRT)[5, 6, 7] para estimar el peso de las estructuras resonantes más importantes que pueden contribuir al aumento de fuerza de los enlaces de hidrógeno intramoleculares o de las interacciones calcógeno-calcógeno.

La energía absoluta de todas las estructuras, la energía en el punto cero y la energía relativa de todas las estructuras están recogidas en la tabla (5.1).

La nomenclatura elegida es análoga a la que viene siendo usual en el presente trabajo, es decir, se nombrará a los dos átomos calcógenos XY seguidos

Sistema	E (u.a.)	ZPE (u.a.)	ΔE (kJ mol ⁻¹)
OOa	-268,464565	0,09001	0,0
OOc	-268,460661	0,08903	7,7
SSa	-914,393853	0,08226	0,0
SSc	-914,392271	0,08218	4,0
SeSea	-4921,048789	0,08039	0,0
SeSec	-4921,047938	0,08022	1,8
TeTea	-132,855006	0,07694	7,2
TeTec	-132,858018	0,07722	0,0
OSa	-591,421009	0,08773	52,1
OSb	-591,437685	0,08451	0,0
OSc	-591,415202	0,08719	66,0
OSd	-591,435736	0,08426	4,5
OSea	-2594,747137	0,08729	62,2
OSeb	-2594,766672	0,08307	0,0
OSec	-2594,741163	0,08665	76,2
OSed	-2594,765444	0,08284	2,6
OTea	-200,647179	0,08596	84,0
OTeb	-200,672418	0,08076	4,3
OTec	-200,647179	0,08596	84,0
OTed	-200,674382	0,08110	0,0
SSea	-2917,719677	0,08179	10,7
SSeb	-2917,722888	0,08092	0,0
SSec	-2917,718301	0,08147	13,5
SSed	-2917,722258	0,08055	0,7
STea	-523,620034	0,08064	35,1
STeb	-523,628820	0,07868	7,0
STec	-523,617150	0,08043	42,1
STed	-523,631573	0,07879	0,0
SeTea	-2526,949158	0,07887	25,2
SeTeb	-2526,954859	0,07783	7,5
SeTec	-2526,948971	0,07909	26,2
SeTed	-2526,957962	0,07808	0,0

Cuadro 5.1: Energías absolutas (E, u.a.), Energías del punto cero (ZPE, u.a.) y energías relativas (ΔE , kJ mol⁻¹) de todas las estructuras optimizadas.

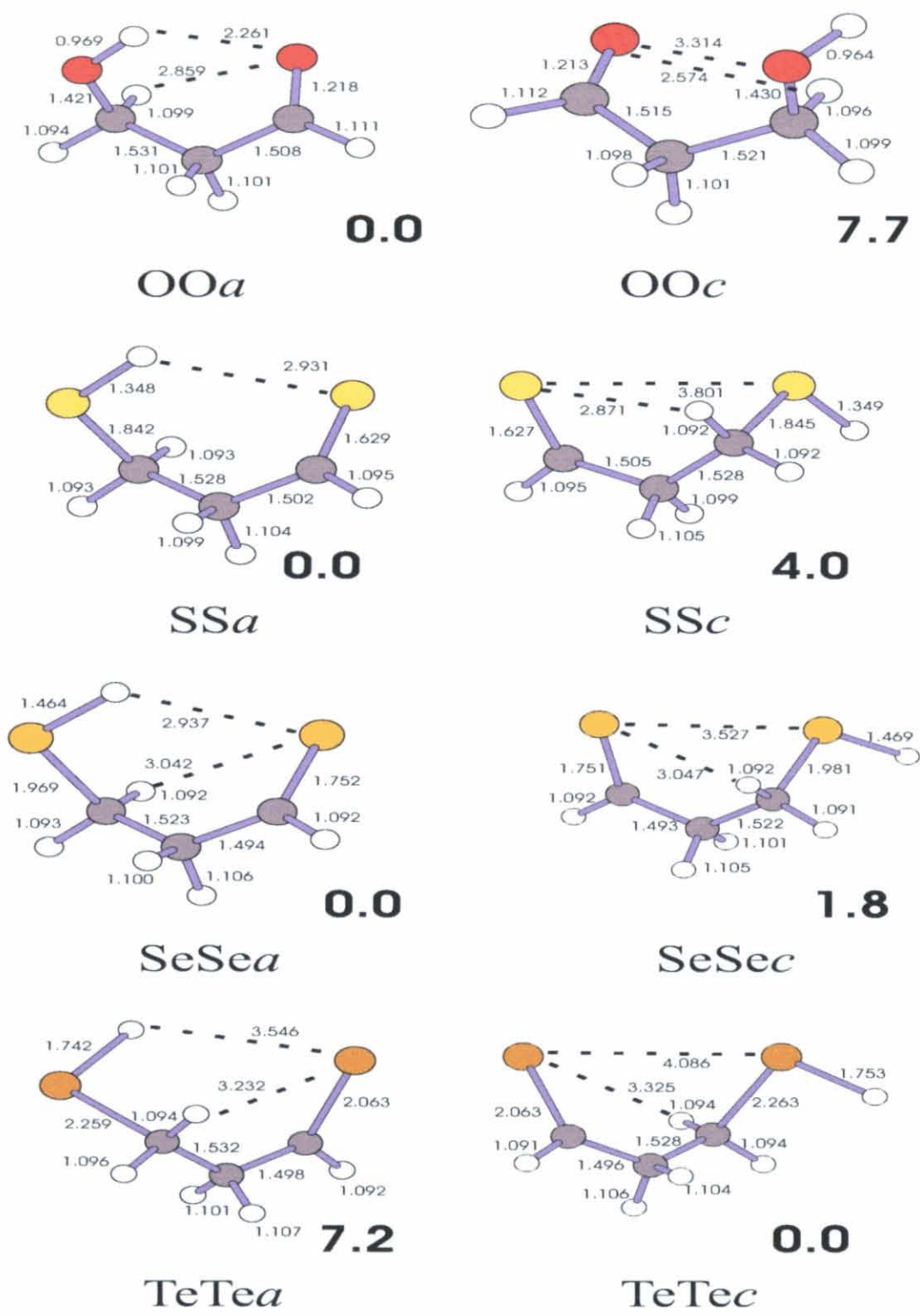


Figura 5.2: Estructuras estudiadas con X=Y.

por una letra que indentifica a cada tautómero (*a-d*). En todos los casos

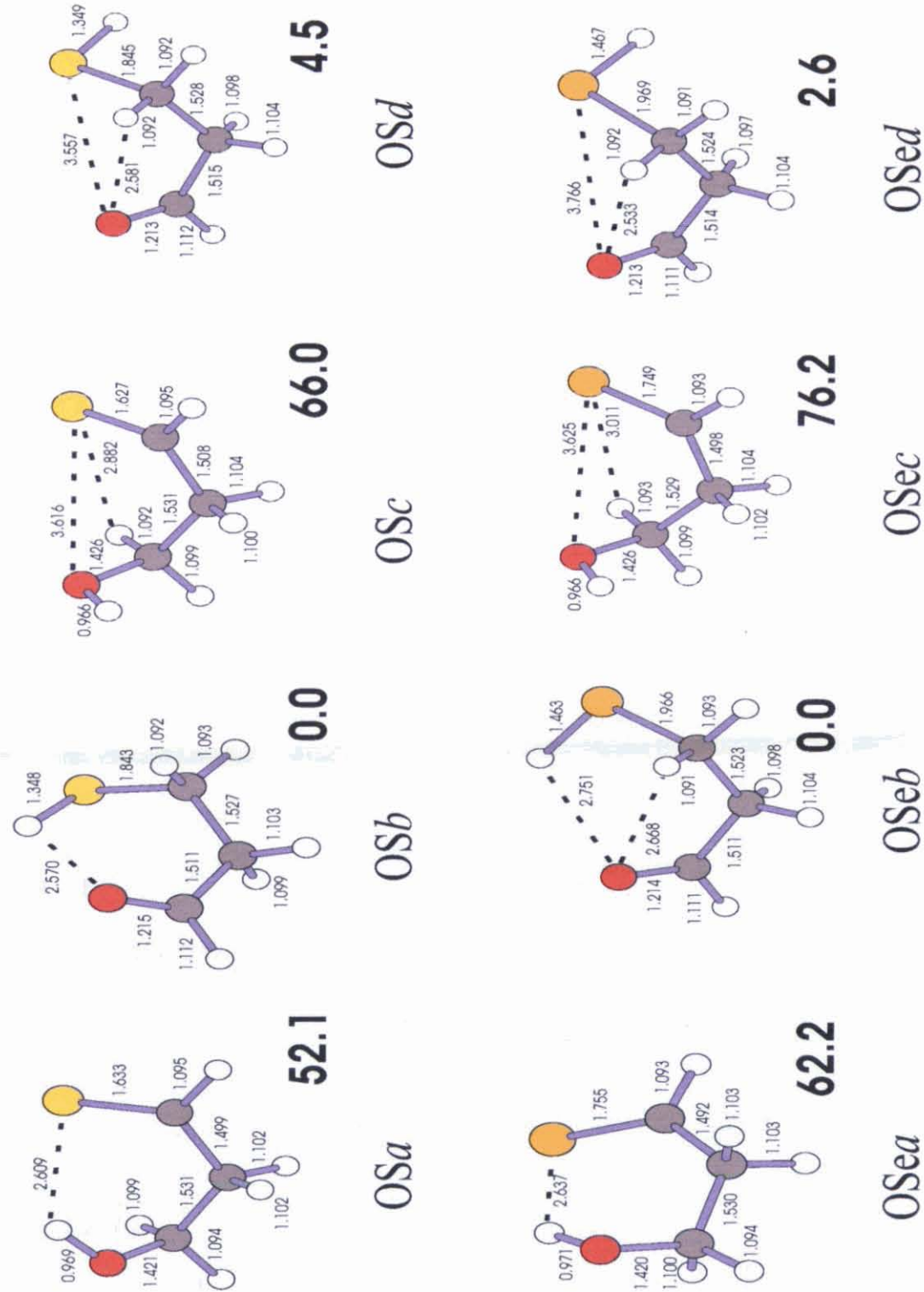
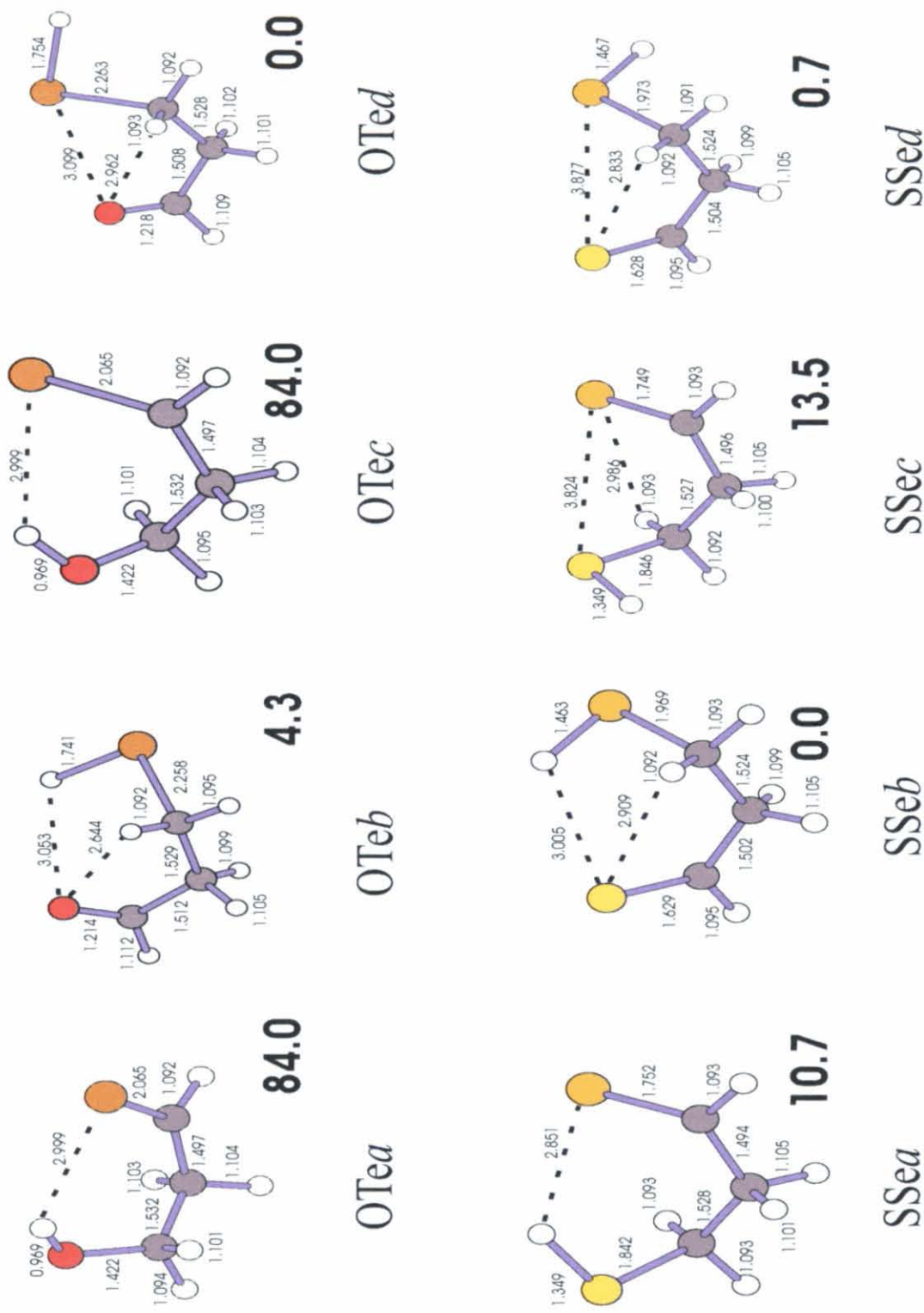
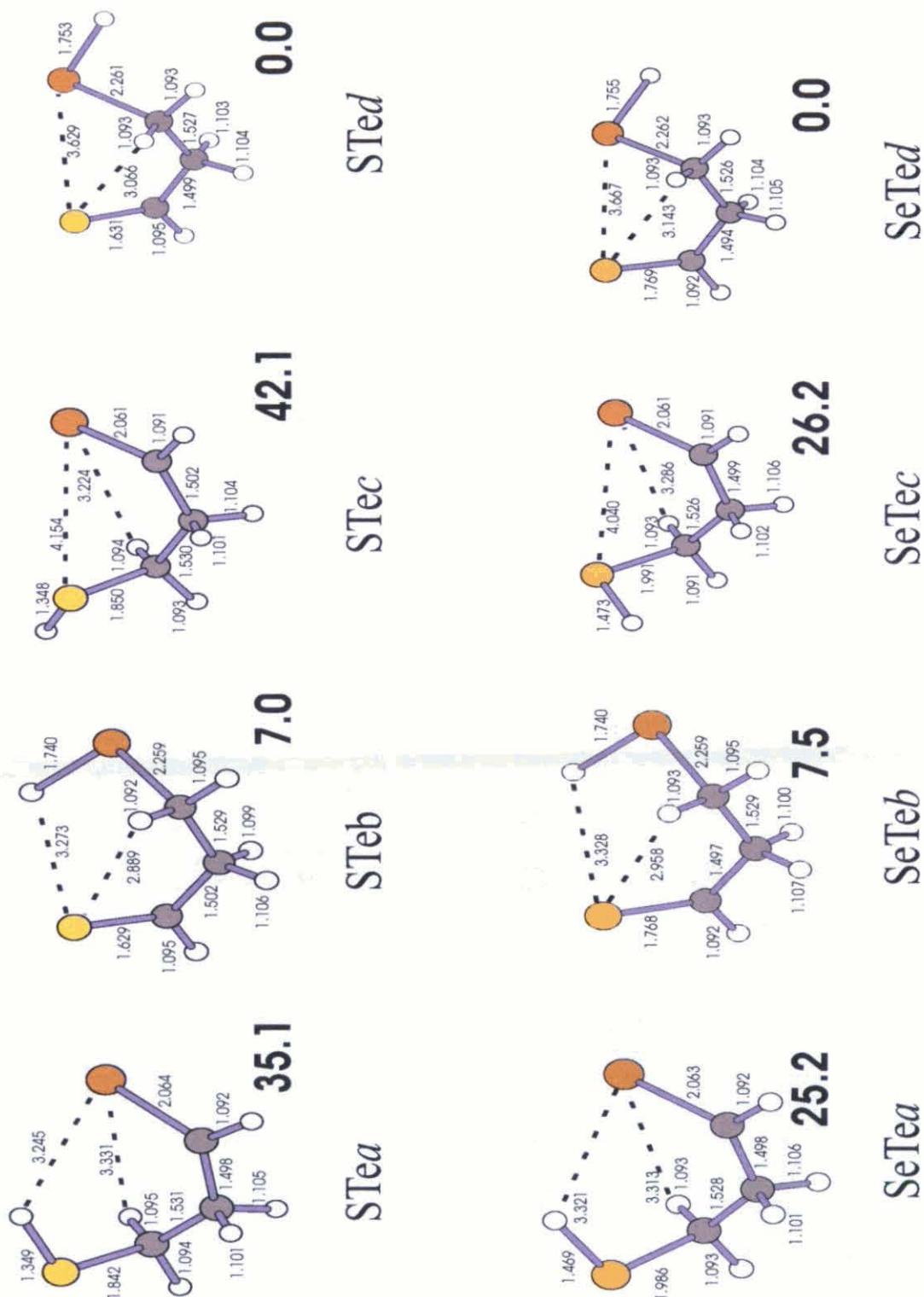


Figura 5.3: Estructuras estudiadas con $X \neq Y$.

Y designa al átomo calcógeno menos electronegativo. También es necesario



Figura 5.5: Estructuras estudiadas con $X \neq Y$. Continuación.

a es idéntico al tautómero **b** y el tautómero **c** es idéntico al **d** (ver figura

5.1) y que aunque en el caso de los componentes insaturados estudiados en los capítulos anteriores los tautómeros **a** y **b** están conectados directamente a través de una transferencia de hidrógeno, en el presente estudio no existe tal conexión.

5.2. Estabilidades relativas

5.2.1. Componentes con $X=Y$.

De los valores de la figura (5.2), podemos observar fácilmente que para compuestos que contienen Oxígeno, Azufre y Selenio la estructura estabilizada por un enlace de hidrógeno intramolecular $X - H \cdots X$ es el mínimo global de la superficie de energía potencial, aunque la diferencia de energía entre los conformeros **a** y **c** decrece de forma constante de Oxígeno a Selenio. Para los derivados con Teluro la estructura que presenta una interacción de no-enlace $Te \cdots Te$ es más estable que la que contiene un enlace de hidrógeno intramolecular $Te - H \cdots Te$. Estos resultados son consistentes con las características de enlace obtenidas además a través del uso de las técnicas "átomos en moléculas" o "orbitales naturales de enlace". Un análisis topológico de sus densidades de carga revela la existencia de un punto crítico de enlace asociado con los enlaces de hidrógeno intramoleculares en todos los conformeros **a**. Sin embargo, como puede verse en la tabla (5.2), la densidad de carga decrece yendo de Oxígeno a Teluro, aunque los derivados con Selenio tienen un valor ligeramente superior a los componentes que contienen Azufre. Más importante, sólo para derivados con Selenio y Teluro, es que existe un punto crítico de enlace entre los dos átomos calcógenos en el conformero **c**. Como era de esperar, la fuerza del enlace de hidrógeno intramolecular depende de la habilidad dadora y aceptora protónica del heteroátomo. En los compuestos que contienen oxígeno el grupo $O - H$ es un buen dador de protones reflejado en la alta electronegatividad del átomo de oxígeno, mientras que el grupo $C = O$ es un aceptor de protones moderado. El grupo $X = S$ es un mejor aceptor de protones que el grupo $C = O$, pero en contraste el grupo $S - H$ es un dador de protones mucho más pobre que el grupo $O - H$ debido a la electronegatividad mucho menor del átomo de azufre. Esta habilidad dadora no cambia significativamente yendo del azufre al selenio, pero en general el grupo $C = Se$ es ligeramente mejor aceptor de protones que el grupo $X = S$. Para componentes con Teluro, las habilidades protón donadoras del grupo $Te - H$ y protón aceptora del grupo $C = Te$ decrecen y los componentes que contienen Teluro exhiben un enlace de hidrógeno intramolecular más débil. A la inversa, los orbitales antienlazantes $X - H$ ($X=Se, Te$) σ^* , están más bajos en energía que los $X - H$ ($X=O, S$) σ^* , favoreciendo la formación de enlaces dativos. De hecho, un análisis de perturbaciones de segundo orden de orbitales naturales de enlace, muestra que en los tautómeros **SeSec** y **TeTec** hay un enlace dativo de uno de los pares solitarios del átomo calcógeno en el grupo $C = X$ al orbital antienlazante $\sigma^* X - H$ ($X=Se, Te$), mientras no son detectadas

Tautómero	$\rho(\vec{r})$ Enlace de hidrógeno intramolecular ^a	Tautómero	$\rho(\vec{r})$ X ... Y ^a
X = Y			
OOa	1.485	OOc	*
SSa	0.7999	SSc	*
SeSea	0.9457	SeSec	1.047
TeTea	0.5364	TeTec	0.8472
X ≠ Y			
OSa	1.329	OSc	*
OSb	0.8671	OSd	*
OSea	1.469	OSec	*
OSeb	*	OSed	*
OTea	1.057	OTec ^b	*
OTeb	*	OTed	1.514
SSea	1.078	SSec	*
SSeb	0.7999	SSed	*
STea	0.7736	STec	*
STeb	*	STed	1.074
SeTea	0.7112	SeTec	*
SeTeb	0.5545	SeTed	1.099

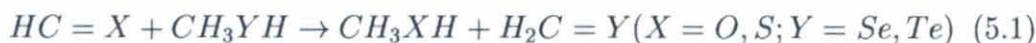
Cuadro 5.2: Densidad de carga $\rho(r)$ en e *a.u.*⁻³ en los puntos críticos de enlace asociados con el enlace de hidrógeno intramolecular y la interacción calcógeno-calcógeno en los compuestos $CH(X)-CH_2-CH_2YH$ (X, Y = O, S, Se, Te). ^a Todos los valores han sido multiplicados por 100. Un * denota que el correspondiente punto crítico de enlace no existe. ^b Este tautómero no es un punto estacionario de la superficie de energía potencial.

interacciones orbitálicas similares para **OOc** y **SSc**. La energía asociada con estas interacciones orbitálicas es, como se podía esperar, más grande (10.6 kJ *mol*⁻¹) para los derivados con Teluro que para los derivados con Selenio (7.0 kJ *mol*⁻¹). Consecuentemente, mientras que para el tautómero derivado de Selenio **a** cae más bajo en energía que el tautómero **c**, para los compuestos con Teluro es al contrario. Esto también se refleja en las longitudes de enlace Se - H y Te - H. Aunque en el confórmero **a** el enlace Se - H (Te - H) está involucrado en el enlace de hidrógeno intramolecular, su longitud de enlace es más corta que en el tautómero **c**, reflejando la población (número de ocupación 0.02) del antienlazante σ^* X - H a través de la interacción calcógeno-calcógeno mencionada anteriormente, siendo esta diferencia mayor para los derivados de Teluro que para los de Selenio. Consecuentemente, la frecuencia de tensión Se - H (Te - H) para el tautómero **c** aparece a valores más bajos que para el tautómero **a** (2387 frente a 2243 *cm*⁻¹ para los derivados con Selenio y 1980 frente a 2036 *cm*⁻¹ para los derivados con Teluro).

5.2.2. Componentes con $X \neq Y$.

La situación, obviamente, se complica cuando ambos átomos calcógeno son diferentes, pues los cuatro conformeros **a-c** son diferentes.

El primer dato llamativo de las figuras 5.3,5.4,5.5 es que los tautómeros Y - H (**b**, **d**) son sistemáticamente más estables que los tautómeros X - H (**a**, **c**). Como se ilustra en las figuras, las diferencias de energía entre estos dos conjuntos de conformeros depende fuertemente de la naturaleza de los átomos calcógeno involucrados. Cuando X es Oxígeno, la diferencia de energía aumenta desde 54 kJ mol⁻¹ si Y=S hasta 84 kJ mol⁻¹ si Y=Te. De forma inversa, estas diferencias de energía decrecen dramáticamente cuando X es Azufre y Y es Selenio o Teluro o cuando X es Selenio e Y es Teluro. Similares tendencias de estabilidad hemos observado en capítulos previos para algunos análogos insaturados, como el tiomalonaldehído y algunos β-calcogenovinilaldehídos conteniendo azufre, selenio y teluro. Sin embargo, para sistemas insaturados, la diferencia de energía entre los tautómeros de tipo Y - H y X - H se cancela por la existencia de fuertes enlaces de hidrógeno intramoleculares o fuertes interacciones calcógeno-calcógeno. Aparentemente, este no es el caso cuando se trata con los análogos saturados, y por lo tanto se necesita un análisis más detallado. Como se sugirió en los capítulos anteriores, la estabilidad relativada de los tautómeros X - H frente a Y - H puede ser analizada a través de la reacción isodésmica:



Los resultados obtenidos (ver tabla 5.3), muestran que la reacción (5.1) es sistemáticamente endotérmica reflejando la mayor estabilidad de los enlaces C = O y C = S comparados con C = Se y C = Te, que no es compensado por la mayor estabilidad de los enlaces O - H y S - H comparados con los enlaces Se - H y Te - H. Los valores de entalpía calculados cuando X = O son muchos mayores que los obtenidos cuando X = S, mostrando la mayor estabilidad del grupo carbonilo comparado con el grupo tiocarbonilo. Más importante es, en contraste con lo que se encontró para análogos insaturados, que estos valores de entalpía son bastante similares a las diferencias de energía calculadas entre los tautómeros (**b**, **d**) y (**a**, **c**) (ver figuras 5.3,5.4,5.5). Esto parece indicar que, para los componentes saturados, la tendencia de las estabilidades relativas viene dada principalmente por el hecho de que los tautómeros Y - H (**b**, **d**) son sistemáticamente más estables que los tautómeros X - H (**a**, **c**), y que el posible papel de los enlaces de hidrógeno intramoleculares o interacciones calcógeno-calcógeno es muy pequeño. No obstante discutiremos este punto posteriormente.

Entre los tautómeros más estables, el conformero **b**, estabilizado gracias a un enlace de hidrógeno intramolecular (ver figuras 5.3,5.4,5.5), es el mínimo global de la superficie de energía potencial, para componentes en los cuales X es Oxígeno, Azufre y Selenio e Y es Azufre y Selenio, mientras que para todos

X	Y	ΔH°
O	S	+54.6
O	Se	+65.5
O	Te	+81.8
S	Se	+10.8
S	Te	+27.2
Se	Te	+16.4

Cuadro 5.3: Entalpía calculada (kJ mol^{-1}) para la reacción 5.1, mostrando que sistemáticamente los tautómeros de tipo Y - H son más estables que los de tipo X - H.

los sistemas en los que Y es Teluro, la estructura **d**, estabilizada mediante una interacción calcógeno-calcógeno $\text{X} \cdots \text{Y-H}$, es el confórmero más estable.

Si analizamos en mayor detalle el enlace de estos sistemas, vemos, como se refleja en la tabla (5.2), que el enlace de hidrógeno intramolecular $\text{X} - \text{H} \cdots \text{Y}$ en tautómeros **a** es sistemáticamente más fuerte que el enlace de hidrógeno intramolecular $\text{Y} - \text{H} \cdots \text{X}$ en los tautómeros **b**, como nos muestra la densidad de carga en los correspondientes puntos críticos de enlace. De hecho, para algunos compuestos, como **OSeb**, **OTeb** y **STeb**, la interacción es tan débil que no se encuentra punto crítico de enlace asociado con el posible enlace de hidrógeno intramolecular. Este resultado podría ser anticipado cualitativamente si uno tiene en cuenta que, por una parte, los grupos $\text{X} - \text{H}$ deberían ser mejores donadores de protones que los grupos $\text{Y} - \text{H}$, porque X es más electronegativo que Y, y por otro lado que los grupos $\text{C} = \text{Y}$ son más polarizables que los grupos $\text{C} = \text{X}$, ya que involucran átomos más voluminosos y por lo tanto son mejores aceptores protónicos. Sin embargo, el aumento de fortaleza de los enlaces de hidrógeno $\text{X} - \text{H} \cdots \text{Y}$, no es suficiente para equiparar la estabilidad intrínseca más grande de los tautómeros $\text{Y} - \text{H}$ frente a $\text{X} - \text{H}$. Esto está en desacuerdo con lo que fue encontrado para los correspondientes análogos insaturados, donde para componentes en los cuales X es Oxígeno, Azufre y Selenio e Y es Azufre y Selenio, el tautómero **a**, estabilizado con un enlace de hidrógeno intramolecular $\text{X} - \text{H} \cdots \text{Y}$ es el más estable, a pesar del hecho de que también para los componentes insaturados los tautómeros $\text{Y} - \text{H}$ son intrínsecamente más estables que los $\text{X} - \text{H}$. No obstante volveremos posteriormente sobre este punto.

Un análisis similar permite explicar la estabilidad de aquellas especies que no presentan enlaces de hidrógeno intramoleculares. Como se puede ver en la tabla (5.2), solamente hay un punto crítico de enlace presente en las especies **OTed**, **STed** y **Seted**. Consecuentemente, un análisis perturbativo de segundo orden NBO, muestra que solo para estas tres especies hay un enlace dativo desde los pares de enlace del átomo X (Oxígeno, Azufre y Selenio), hacia el orbital antienlazante $\sigma^* \text{Te} - \text{H}$ (ver tabla 5.4). La existencia de esta

Sistema	$LP_X(1) \rightarrow \sigma_{Te-H}^*$	$LP_X(2) \rightarrow \sigma_{Te-H}^*$
OTed	6.2	7.3
STed	2.8	9.5
SeTed	3.1	12.8

Cuadro 5.4: Energías de interacción orbitálicas de segundo orden (en kJ mol^{-1}) obtenidas por medio de un análisis de Orbitales Naturales de Enlace.

interacción estabilizante calcógeno-calcógeno está reflejada en distancias más cortas $X \cdots \text{Te}$ ($X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) (ver figuras 5.3,5.4,5.5) que las estimadas para los tautómeros restantes. También la población del orbital antienlazante $\sigma^* \text{Te} - \text{H}$ se refleja en una clara elongación de este enlace (comparando las estructuras **d** y **b** en las figuras 5.3,5.4,5.5) y en un desplazamiento al rojo (63, 59 y 71 cm^{-1} respectivamente) de la correspondiente frecuencia de tensión $\text{Te} - \text{H}$.

Por qué las interacciones calcógeno-calcógeno son cuantitativamente significativas sólo para componentes conteniendo Teluro puede ser entendido como el resultado de varios factores asociados en general con la baja electronegatividad del Teluro y con su tamaño. Uno de estos factores es la interacción electrostática entre el calcógeno X cargado negativamente y el átomo de Teluro cargado positivamente, el cual tiende a acercar ambos átomos favoreciendo el enlace dativo entre los orbitales ocupados de X[30] y los orbitales vacíos del grupo YH. Por otro lado, el tamaño de los orbitales del Teluro también favorece el solapamiento con los orbitales de X y, finalmente, el orbital antienlazante $\sigma^* \text{Te} - \text{H}$ es más bajo en energía que los orbitales $\sigma^* \text{Y} - \text{H}$ ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$) y se comporta como un mejor aceptor electrónico. Es también de notar que las energías de interacción de segundo orden recogidas en la tabla 5.4 son significativamente más pequeñas que las recogidas en la 3.5 para los correspondientes análogos insaturados.

5.2.3. Compuestos saturados frente a insaturados.

La siguiente cuestión importante a ser respondida es por qué tanto los enlaces de hidrógeno intramoleculares como las interacciones calcógeno-calcógeno son significativamente más débiles para los compuestos saturados que para los análogos insaturados.

Para los confórmeros con enlaces de hidrógeno intramoleculares es posible explicar este comportamiento en términos del llamado efecto RAHB (Enlace de Hidrógeno Asistido por Resonancia), y una forma cuantitativa de medir este efecto es por medio de las reacciones isodésmicas recogidas en la figura 5.6 que nos permiten comparar la fuerza de los enlaces de hidrógeno intramoleculares en los compuestos insaturados (reacciones (2) y (3)) con los enlaces de hidrógeno intramoleculares en los análogos saturados (reac-

		Compuestos insaturados		Compuestos saturados	
X	Y	Reacción (2)	Reacción (3)	Reacción (4)	Reacción (5)
O	S	+56.6	+20.6	+1.6	-0.7
O	Se	+59.4	+17.6	+1.6	-2.5
O	Te	+53.6	+6.6	-0.2	-2.8
S	Se	+30.7	+19.5	-5.0	-6.3
S	Te	+29.7	+4.5	-6.5	-6.4
Se	Te	+25.7	+9.0	-7.1	-5.5

Cuadro 5.5: Entalpías de las reacciones (2) - (5) (kJ mol^{-1}) que permiten estimar la estabilidad relativa de los enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{X} - \text{H} \cdots \text{Y}$ y $\text{Y} - \text{H} \cdots \text{X}$.

ciones (4) y (5)). Los resultados obtenidos se han recogido en la tabla 5.5. Es claro que los enlaces de hidrógeno intramoleculares son extremadamente débiles para los compuestos saturados. Realmente, solo para $\text{X} = \text{O}$ las interacciones $\text{O} - \text{H} \cdots \text{Y}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) son ligeramente estabilizadoras, mientras que no se encuentra estabilización neta del sistema cuando se forma un enlace de hidrógeno intramolecular $\text{Y} - \text{H} \cdots \text{X}$. Más importante, para los compuestos insaturados, la energía relativa asociada con el enlace de hidrógeno intramolecular $\text{X} - \text{H} \cdots \text{Y}$ es bastante similar a la diferencia de energía entre los tautómeros de tipo $\text{X} - \text{H}$ y $\text{Y} - \text{H}$. De acuerdo con esto, aun si en general los últimos son intrínsecamente más estables que los primeros, la posibilidad de formar un enlace de hidrógeno intramolecular fuerte tiende a cancelar esta diferencia y ambos tautómeros, **a** y **b**, están muy cercanos en energía[9, 23]. Este no es el caso de los compuestos saturados, donde la estabilización extra asociada con el enlace de hidrógeno intramolecular es tan pequeña que no puede afectar, de una forma significativa, a la estabilidad relativa de los tautómeros, siendo los de tipo $\text{Y} - \text{H}$ sistemáticamente más bajos en energía.

La cuestión ahora es si la fuerza de los enlaces de hidrógeno para los compuestos insaturados es una consecuencia directa de un proceso de deslocalización de carga (efecto RAHB) o si es simplemente una consecuencia de la mayor rigidez de los compuestos insaturados que por una parte fuerza al sistema entero a ser plano y por otra fuerza a la distancia $\text{X} \cdots \text{Y}$ a ser más pequeña que en los compuestos saturados donde la flexibilidad del sistema no impone ninguna restricción. Para ganar más claridad en este problema hemos realizado un análisis NRT de los compuestos insaturados de tipo **a** y **b**. En este análisis hemos considerado solamente las estructuras resonantes cuyo peso es mayor al cinco por ciento. Estas estructuras obtenidas las hemos esquematizado en la figura 5.7 y los valores de sus pesos en la tabla 5.6.

Se puede observar que para los tautómeros de tipo **a**, estabilizados a través de un enlace de hidrógeno intramolecular $\text{O} - \text{H} \cdots \text{Y}$, el grado de deslocalización es significativamente alto y la estructura I tiene un peso de

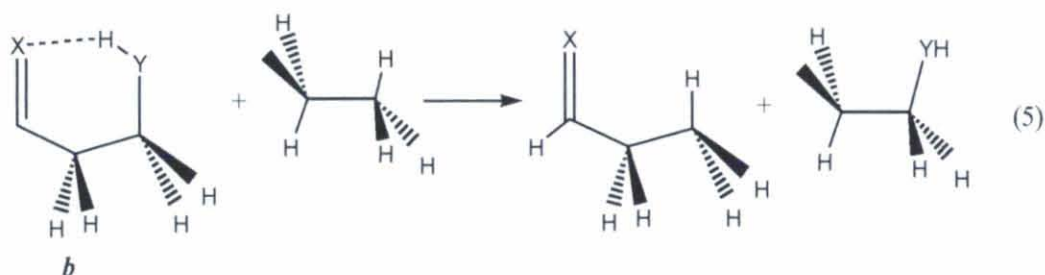
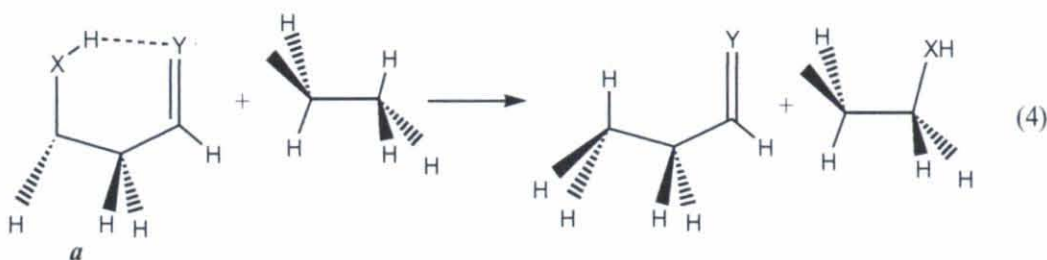
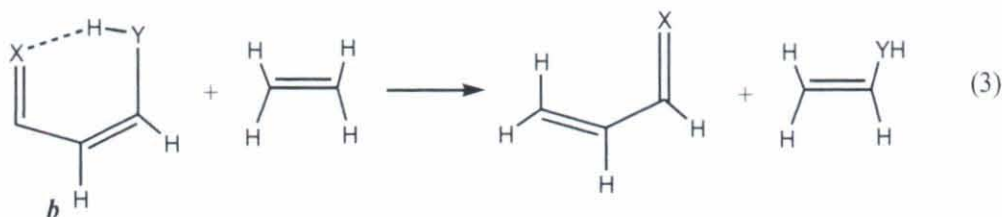
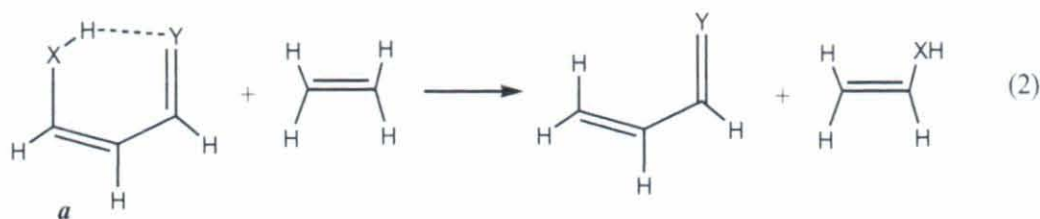


Figura 5.6: Reacciones isodésmicas utilizadas para medir el efecto RAHB.

sóamente el 33 %. También es interesante, cuando el sistema presenta un enlace de hidrógeno intramolecular $\text{Y} - \text{H} \cdots \text{O}$ mucho más débil (confórmeros de tipo **b**), que el grado de deslocalización decrece significativamente, y la estructura resonante I domina claramente. Estos resultados indican que aunque el fenómeno RAHB está presente en los enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{O} - \text{H} \cdots \text{Y}$ y $\text{Y} - \text{H} \cdots \text{O}$, la deslocalización es más favorable en el primero que en el último caso, contribuyendo a hacer más fuerte los enlaces $\text{O} - \text{H} \cdots \text{Y}$ con respecto a los enlaces $\text{Y} - \text{H} \cdots \text{O}$.

Se puede llevar a cabo una estrategia similar para analizar la fuerza de las interacciones calcógeno-calcógeno. En este caso limitaremos nuestro análisis exclusivamente a compuestos que contengan Teluro para el cual estas interacciones son cuantitativamente significativas. Para comparar la fuerza de estas interacciones para compuestos insaturados y saturados podemos utilizar reac-

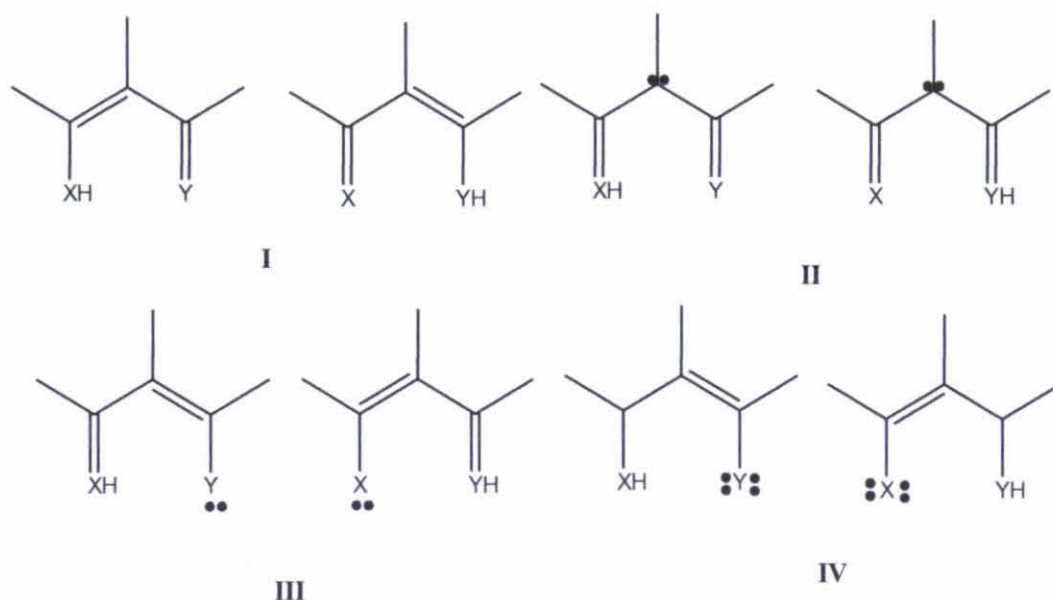


Figura 5.7: Estructuras resonantes obtenidas mediante un análisis NRT con peso superior al cinco por ciento.

ciones isodémicas similares a las empleadas para analizar la fuerza relativa de los enlaces de hidrógeno intramoleculares simplemente reemplazando los tautómeros *a* y *b* por los tautómeros *c* y *d* en las reacciones de la figura 5.6.

Los resultados obtenidos (ver tabla 5.7) muestran que, de nuevo, las interacciones intramoleculares calcógeno-calcógeno son extremadamente débiles para los compuestos saturados, mientras que son mucho más fuertes para los sistemas insaturados. En ambos casos las interacciones $X \cdots YH$ son mucho más fuertes que las $Y \cdots XH$. De hecho, para compuestos saturados, la última no contribuye a estabilizar el sistema.

Un análisis NRT (ver tabla 5.6) indica que también para los tautómeros de tipo *d* la deslocalización es grande, y por tanto, de forma similar a lo que había sido postulado para los enlaces de hidrógeno intramoleculares, podemos hablar de interacciones calcógeno-calcógeno asistidas por resonancia. Un análisis más concreto permite darse cuenta de que esta estabilización resonante depende de la naturaleza del dador electrónico y/o de la naturaleza del aceptor electrónico. Si tomamos por ejemplo los sistemas **OTed**, **STed** y **SeTed**, en los cuales el grupo aceptor es sistemáticamente el grupo Te-H, puede observarse que mientras que el derivado de oxígeno no está muy deslocalizado, con una forma resonante I con gran peso, el grado de deslocalización aumenta significativamente cuando el oxígeno se reemplaza por azufre o selenio. De hecho, debido a la gran estabilidad del enlace $C=O$, en los tautómeros **OSd**, **OSed** y **OTed**, en los cuales el oxígeno del grupo carbonilo es el dador electrónico común, la distribución de carga está bastante localizada a través de un alto peso de la forma resonante I. Así podemos concluir que aunque la

Compuesto	I	II	III	IV
OSa	34.7	20.3	12.7	9.2
OSea	33.0	20.4	13.3	9.6
OTea	32.7	19.3	14.8	10.3
SSea	47.8	20.8	5.6	9.7
STea	33.4	20.4	11.8	9.5
SeTea	46.6	18.9	6.1	10.7
OSb	60.9	18.7	-	7.1
OSeb	69.5	11.2	-	7.7
OTeb	74.2	8.2	-	6.7
OSd	71.2	10.1	-	7.2
OSed	69.8	10.7	-	7.8
OTed	61.9	9.9	-	8.9
SSed	56.1	19.1	-	8.5
STed	38.8	14.6	10.7	7.0
SeTed	34.8	14.3	11.7	7.4

Cuadro 5.6: Peso (%) de las estructuras resonantes más importantes para β -calcogenovinilaldehídos obtenidos a través de un análisis NRT.

deslocalización también contribuye a estabilizar tautómeros con interacciones calcógeno-calcógeno, estos efectos son más pronunciados si la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos calcógenos involucrados disminuye.

Una forma alternativa para valorar la importancia del fenómeno de resonancia asistida sería analizar qué cambios aparecen en el sistema insaturado si la distancia calcógeno-calcógeno es forzada a ser igual a la correspondiente al análogo saturado. Para este propósito utilizamos el derivado insaturado **OTed**. Cuando la distancia O - Te se fuerza a ser 3.1 Å, que es la distancia obtenida para la estructura optimizada del análogo saturado, la estabilidad del sistema decrece en 10 kJ/mol. Sin embargo, las energías de interacción orbitalica de segundo orden asociadas con el enlace dativo desde los pares

		Compuestos insaturados		Compuestos saturados	
X	Y	Reacción (2)	Reacción (3)	Reacción (4)	Reacción (5)
O	Te	+8.4	+43.8	-	+1.5
S	Te	+19.7	+58.4	-13.5	+0.6
Se	Te	+27.7	+64.0	-8.1	+2.0

Cuadro 5.7: Entalpías de las reacciones (2) - (5) (kJ mol^{-1}) que involucran tautómeros *c* y *d*, que permiten estimar la estabilidad relativa de las interacciones calcógeno-calcógeno $\text{H} - \text{X} \cdots \text{Y}$ y $\text{X} \cdots \text{Y} - \text{H}$ para sistemas que contienen Teluro.

solitarios del oxígeno al orbital antienlazante σ_{TeH}^* decrecen dramáticamente de 20 y 38 kJ/mol a 3.6 y 9.0 kJ/mol respectivamente. Estos nuevos valores son similares a los recogidos en la tabla 5.4 para el compuesto saturado. Esto parece indicar que esta interacción dativa depende fuertemente de la distancia calcógeno-calcógeno. Por el contrario, los cambios en la deslocalización son mucho menores. De hecho el peso de las estructuras resonantes II y IV permanecen básicamente sin cambio (9.2 % y 7.9 % respectivamente), mientras que la estructura resonante I aumenta (70.9 %). El hecho de que el cambio dramático en la fuerza de la interacción dativa $O \rightarrow TeH$ no se refleje en un cambio paralelo en la estabilidad del sistema nos lleva a concluir que la resonancia es un factor importante que está detrás de las interacciones fuertes calcógeno-calcógeno observadas en compuestos insaturados. Esta conclusión permitiría también a explicar por qué interacciones intermoleculares similares, como las calculadas entre $H_2C = O$ y CH_3TeH son mucho más débiles que las observadas en β -telurovinilaldehído (**OTed**). Para el caso intermolecular la repulsión entre las distribuciones electrónicas de ambas moléculas neutras, $H_2C = O$ y CH_3TeH las impide estar muy cerca cada una de la otra. De hecho, la distancia $O \cdots Te$ en el correspondiente complejo es bastante similar a la calculada para el compuesto saturado **OTed**. La consecuencia es que el enlace dativo $O \rightarrow TeH$ en el complejo intermolecular es muy débil (2.8 kJ mol^{-1}) y la carencia de estabilización resonante conduce a una energía de interacción bastante débil (5.2 kJ mol^{-1}) entre ambas moléculas.

5.3. Conclusiones.

Como hemos podido observar a lo largo del presente capítulo, en el caso $X=Y=O,S,Se$ las estructuras que presentan enlace de hidrógeno intramolecular son más estables que las que presentan interacciones calcógeno-calcógeno, de forma opuesta a lo que ocurre en el caso en el que $X=Y=Te$.

El estudio de estructuras donde X no es igual a Y se complica bastante más al existir tautómeros no equivalentes. No obstante encontramos que, independientemente de la naturaleza de X y de Y , el tautómero $Y-H$ es siempre más bajo en energía que el $X-H$ y que cuando X es Oxígeno, Azufre o Selenio e Y es Azufre o Selenio el confórmero más estable es el que presenta un enlace de hidrógeno intramolecular, mientras que cuando Y es Teluro, el mínimo global de la superficie de energía potencial es el confórmero estabilizado por medio de una interacción calcógeno-calcógeno.

Hemos observado también que sistemáticamente las interacciones calcógeno-calcógeno y los enlaces de hidrógeno intramoleculares para los compuestos saturados son mucho más débiles que para los análogos insaturados, resultado que supone que las interacciones no enlazantes que implican átomos calcógenos, preferentemente Selenio y Teluro, no son siempre fuertemente estabilizantes, conclusión que está en acuerdo con el hecho de que las in-

teracciones intermoleculares entre sistemas que contienen Selenio y Teluro con bases que comportan grupos dativos son muy pequeñas. Nuestro análisis también nos muestra que estas interacciones aumentan gracias a un incremento de la deslocalización de carga en el sistema, en un mecanismo bastante similar al llamado RAHB. Las interacciones calcógeno-calcógeno serán también grandes, gracias a un aumento del enlace dativo $X \rightarrow Y$, si el entorno molecular, por ejemplo en un cristal, fuerza a los átomos interaccionantes X e Y al estar cerca el uno del otro.

Capítulo 6

Naftalenos con puente 1,8 calcógeno. Fuertes bases de carbono en fase gas.

6.1. Introducción

Los naftalenos con puente 1,8 calcógeno han atraído considerable atención[31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38] ya que son buenos donadores electrónicos, buenos reactivos en síntesis orgánicas y porque algunos de ellos exhiben propiedades fotoquímicas interesantes y actividad antiviral[39, 40] entre otras cosas. Aun con todo esto, hay muy poca información sobre su reactividad. De hecho, hasta donde conocemos, no existe ni valores teóricos ni experimentales de sus basicidades o acideces intrínsecas en la literatura, salvo los de la basicidad en fase gas del dianión 1,8-naftalendiol[41].

Nuestro interés es estudiar el efecto del puente calcógeno-calcógeno en la basicidad intrínseca del sistema, y, al mismo tiempo, los efectos que la protonación pueden tener en la fuerza del enlace calcógeno-calcógeno utilizando los naftalenos con puente 1,8 calcógeno como un excelente sistema modelo. Es posible que estos sistemas pudieran protonar en el anillo aromático, pero el principal objetivo de este trabajo no solamente es establecer cuál es el sitio más básico, sino también si la protonación en calcógeno puede competir con la protonación en carbono.

Para ello hemos estudiado 116 estructuras, y por ello se hace necesario adoptar una nomenclatura sencilla con la que podamos diferenciar claramente cada una ellas. Siguiendo los pasos dados en capítulos anteriores, identificaremos a los dos átomos calcógenos involucrados en cada una de las estructuras como XY, siendo X el átomo más electronegativo de los dos. Aunque hemos investigado la protonación en todos los posibles sitios de las estructuras esquematizadas en la figura 6.1, nos concentraremos sólo en las estructuras más estables, que corresponden a la protonación en las posiciones *orto*, *meta* y *para* con respecto a los heteroátomos. Estas formas se identificarán añadiendo o, m y p respectivamente al acrónimo que corresponde a la

estructura neutra (ver figura 6.3). Cuando X es diferente de Y hay dos formas protonadas no equivalentes *orto*, *meta* y *para*, las cuales se distinguirán añadiendo una prima cuando la protonación tiene lugar en *orto*, *meta* o *para* con respecto al átomo calcógeno menos electronegativo (ver figura 6.3). No obstante en el anexo 4 se facilitan todas las estructuras calculadas en formato x,y,z

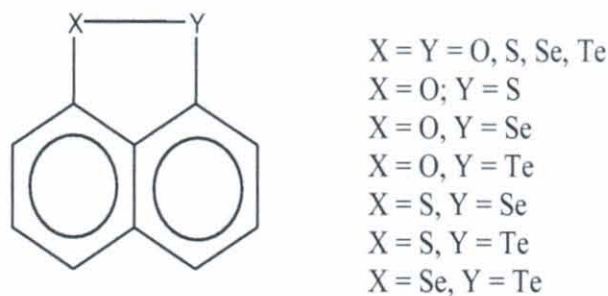


Figura 6.1: Esquema de los conformeros estudiados.

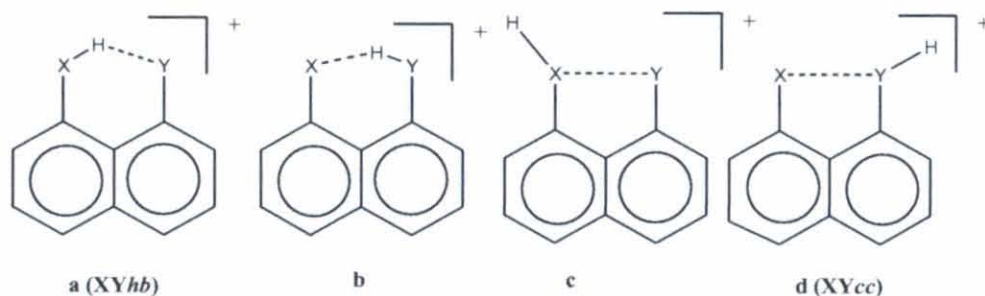


Figura 6.2: Enlaces de hidrógeno intramoleculares e interacciones calcógeno-calcógeno posibles.

Todas las estructuras han sido optimizadas utilizando el método B3LYP/6-31G(d) y la energía obtenida mediante un cálculo único con el método B3LYP[1, 2] y la base 6-311+G(3df,2p) sobre la geometría obtenida en la optimización previa. Para el átomo de Teluro se utilizó el potencial modelo explicado con anterioridad y el conjunto de funciones de base desarrollado en el presente trabajo. Nuestros trabajos previos sobre los β calcogenovinilaldehídos nos permiten asumir que los resultados obtenidos serán muy próximos a los que proporcionarían métodos *ab initio* de alto nivel como las aproximaciones tipo G2 y por lo tanto las basicidades calculadas son estimaciones fiables de esta magnitud termodinámica.

Como ha sido mencionado, la protonación en los heteroátomos puede dar lugar a conformeros que tienen un enlace de hidrógeno intramolecular (*a* y *b* en la figura 6.2). Cuando X es diferente a Y el enlace de hidrógeno intramolecular más estable se forma cuando la protonación tiene lugar en el

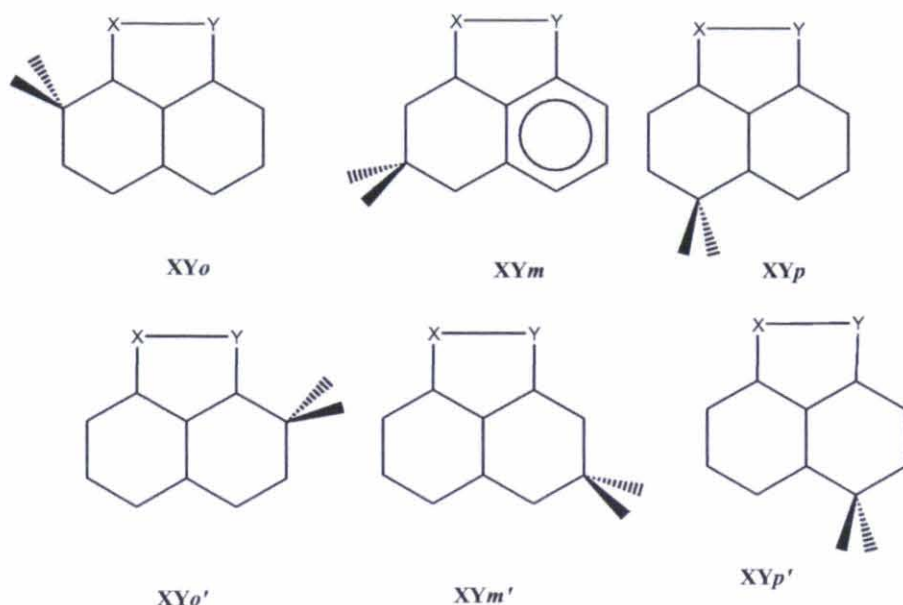


Figura 6.3: Protonación en *orto*, *meta* y *para* de los naftalenos con puente 1,8 calcógeno.

átomo calcógeno más electronegativo, por lo tanto en lo que sigue sólo estos conformeros (tipo *a*) serán discutidos y se identificarán añadiendo hb al acrónimo del neutro del que proceden. De forma similar la forma protonada más estable que presenta una interacción calcógeno-calcógeno corresponde sistemáticamente a la protonada en el átomo calcógeno menos electronegativo, así sólo consideraremos a estos conformeros (tipo *d*) en nuestra discusión y serán nombrados añadiendo cc al acrónimo del neutro (ver figura 6.2).

6.2. Enlace y afinidad protónica de sistemas en los cuales X es igual a Y .

Las energías totales, energías del punto cero y energías relativas han sido recogidas en las tablas 6.2 y 6.3.

Lo que primero puede saltar a la vista en las tablas 6.2 y 6.3 es que todos los naftalenos con puente investigados, con la excepción del derivado **OO**, se comportan como bases de Carbono en fase gas, siendo el átomo de Carbono *para* el sitio más básico de forma sistemática. No obstante el 1,8-naftalenodiolbis(oxy) **OO** se comporta como una base de Oxígeno. Esto puede ser entendido si uno tiene en cuenta que en contraste con los análogos que contienen Azufre, Selenio y Teluro, este sistema neutro tiene una estructura dicetónica, por lo tanto los anillos con seis miembros no son estrictamente aromáticos, de hecho las distancias C-O en el sistema neutro (1,239 Å) corresponden a enlaces típicos C=O, más que a enlaces C-O sim-

	E	ZPE	ΔE	PA
X = O				
OO	-535.22230	0.13103	0	
OO'	-535.20031	0.13336	64	
OOo	-535.53726	0.14203	207	804
OOM	-535.49341	0.14015	318	694
OOp	-535.53869	0.14250	205	807
OOhb	-535.61951	0.14521	0	1012
OOcc	-535.60376	0.14468	40	972
X = S				
SS	-1181.25592	0.12889	0	
SS'	-1181.16957	0.12858	54	
SSo	-1181.60320	0.14082	11	886
SSm	-1181.56582	0.13896	104	793
SSp	-1181.60738	0.14079	0	897
SShb	-1181.54909	0.13701	143	754
SScc	-1181.55187	0.13808	139	759
X = Se				
SeSe	-5187.92806	0.12825	-	
SeSeo	-5188.27302	0.13960	12	882
SeSem	-5188.23968	0.13817	97	798
SeSep	-5188.27807	0.13976	0	895
SeSehb	-5188.20914	0.13336	164	730
SeSecc	-5188.24863	0.13736	71	824
X = Te				
TeTe	-399.75890	0.12590		
TeTeo	-400.10636	0.13711	17	889
TeTem	-400.07576	0.13592	94	811
TeTep	-400.11291	0.13718	0	906
TeTehb	-	-	-	-
TeTecc	-400.10044	0.13333	23	883

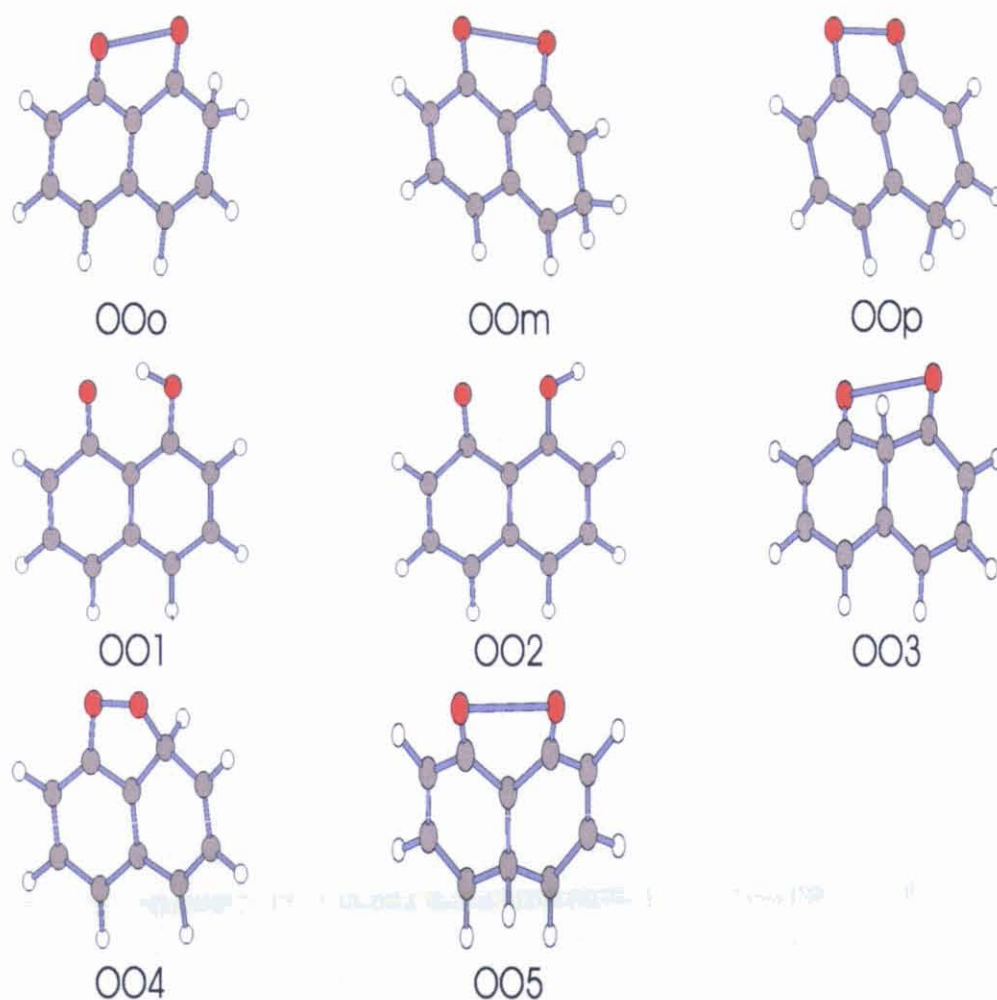
Cuadro 6.1: Energía total (E, hartrees), Energía del punto cero (ZPE, hartrees), energía relativa (ΔE , kJ mol⁻¹) y afinidades protónicas (AP, kJ mol⁻¹) de los derivados de naftaleno con puente calcógeno con X=Y.

	E	ZPE	Delta E	PA
X = O, Y = S				
OS	-858.25208	0.13115		
OSo	-858.59866	0.14331	10	884
OSo'	-858.59612	0.14326	16	877
OSm	-858.56165	0.14127	102	792
OSm'	-858.56130	0.14131	103	791
OSp	-858.60247	0.14336	0	894
OSp'	-858.60018	0.14320	6	888
OShb	-858.59101	0.14266	28	866
OScc	-858.57937	0.14021	52	841
X = O, Y = Se				
OSe	-2861.58909	0.13100		
OSeo	-2861.93814	0.14292	10	891
OSeo'	-2861.93117	0.14263	27	873
OSem	-2861.90101	0.14106	103	798
OSem'	-2861.90103	0.14107	103	798
OSep	-2861.94211	0.14307	0	901
OSep'	-2861.93532	0.14273	17	884
OSehb	-2861.92453	0.14226	44	857
OSecc	-2861.91080	0.13904	72	829
X = O, Y = Te				
OTe	-467.52187	0.12954		
OTeo	-467.87777	0.14150	10	909
OTeo'	-467.86759	0.14127	36	883
OTem	-467.84000	0.13968	104	814
OTem'	-467.83993	0.13982	105	814
OTep	-467.88177	0.14167	0	919
OTep'	-467.87184	0.14121	25	894
OTehb	-467.83912	0.14099	110	809
OTecc	-467.85085	0.13686	69	850

Cuadro 6.2: Energía total (E, hartrees), Energía del punto cero (ZPE, hartrees), energía relativa (ΔE , kJ mol^{-1}) y afinidades protónicas (AP, kJ mol^{-1}) de los derivados de naftaleno con puente calcógeno con $X \neq Y$.

	E	ZPE	ΔE	PA
X = S, Y = Se				
SSe	-3184.59166	0.12856		
SSeo	-3184.93894	0.14034	12	887
SSeo'	-3184.93654	0.14003	17	881
SSem	-3184.90237	0.13857	103	795
SSem'	-3184.90269	0.13853	102	796
SSep	-3184.94347	0.14038	0	898
SSep'	-3184.94119	0.14015	5	893
SSehb	-3184.88263	0.13639	149	749
SSecc	-3184.90878	0.13782	84	814
X = S, Y = Te				
STe	-790.51025	0.12737		
STeo	-790.86113	0.13901	12	897
STeo'	-790.85631	0.13890	25	884
STem	-790.82496	0.13741	103	806
STem'	-790.82522	0.13748	103	806
STep	-790.86596	0.13909	0	909
STep'	-790.86171	0.13890	11	898
STehb	-790.84032	0.13706	62	847
STecc	-790.84563	0.13488	42	867
X = Se, Y = Te				
SeTe	-2793.84591	0.12697		
SeTeo	-2794.19403	0.13823	14	890
SeTeo'	-2794.19147	0.13837	21	883
SeTem	-2794.16074	0.13694	98	806
SeTem'	-2794.16081	0.13705	98	806
SeTep	-2794.19942	0.13844	0	904
SeTep'	-2794.19745	0.13844	5	899
SeTehb	-2794.17374	0.13567	60	844
SeTecc	-2794.18332	0.13444	32	872

Cuadro 6.3: Energía total (E, hartrees), Energía del punto cero (ZPE, hartrees), energía relativa (ΔE , kJ mol⁻¹) y afinidades protónicas (AP, kJ mol⁻¹) de los derivados de naftaleno con puente calcógeno con $X \neq Y$. Continuación.

Figura 6.4: Estructuras $X=O$, $Y=O$.

ples, y además no hemos encontrado puntos críticos de enlace entre ambos átomos de Oxígeno. Contrariamente para $X=S$, Se , Te las distancias $C-X$ (1,779, 1,911, 2,337 Å respectivamente) corresponden a enlaces simples típicos Carbono-Calcógeno y además encontramos siempre puntos críticos de enlace entre ambos átomos Calcógenos. La formación del anillo de cinco miembros correspondiente también se confirma por la existencia de un punto crítico de anillo. Para ratificar que estamos ante enlace reales calcógeno-calcógeno, hemos calculado los correspondientes dihidruros X_2H_2 . Puede observarse que la distancia $X-X$ y la densidad de carga en los correspondientes puntos críticos de enlace en los derivados naftalénicos están muy próximas en valor a las calculados, con el mismo nivel de teoría, para los correspondientes derivados X_2H_2 (ver tabla 6.4), lo que ratifica la existencia de un enlace normal covalente $X-X$. Es interesante notar que solamente para el derivado $TeTe$ la longitud del enlace $X-X$ es más pequeña en el naftaleno con puente que en el correspondiente dihidruro $HTe-TeH$. La razón es que mientras para derivados

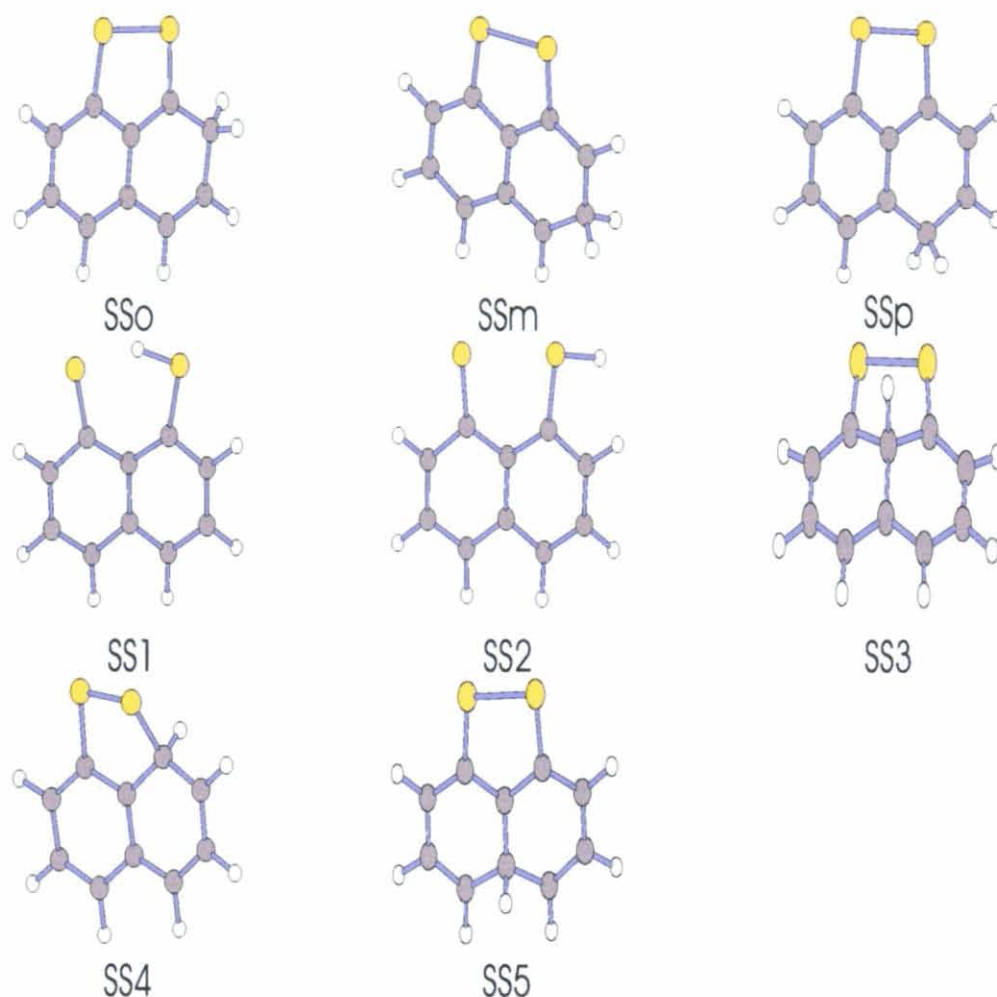
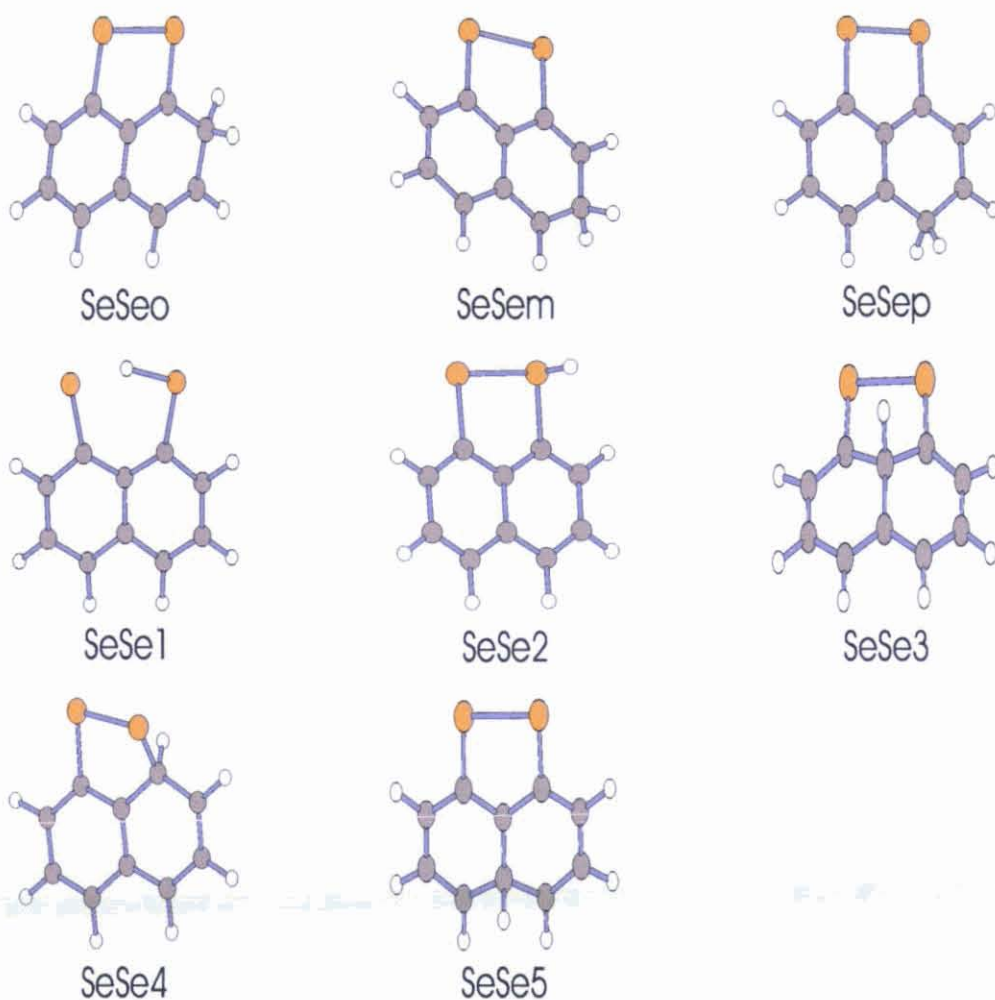


Figura 6.5: Estructuras X=S, Y=S.

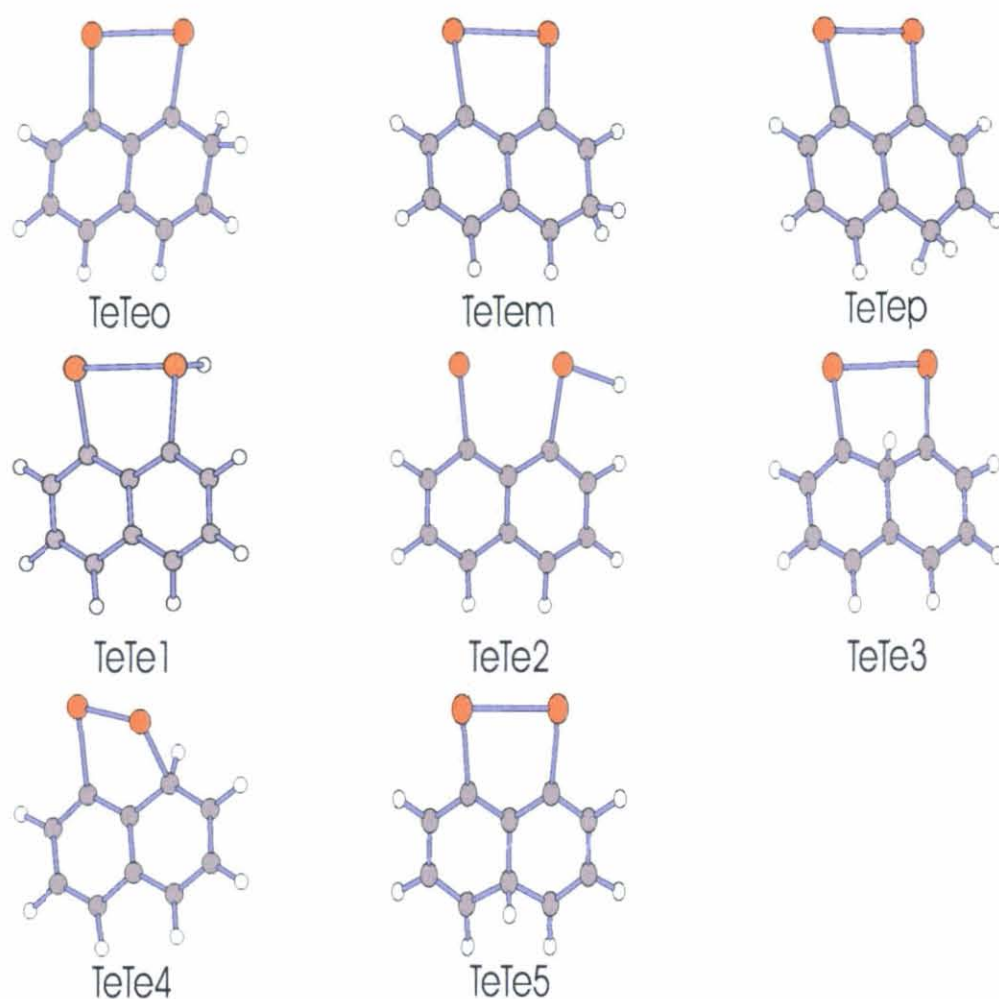
con Azufre y Selenio la distancia C1-C8 ($\approx 2,5$ Å), es mayor que un enlace típico X-X, para los derivados con Teluro es lo contrario y esto fuerza al enlace Te-Te a ser más corto.

Es también importante notar que **OO** es una base de Oxígeno bastante fuerte en fase gas, de hecho la basicidad intrínseca de este componente (1012 kJ mol^{-1}) es mucho mayor que otras bases fuertes de carbonilo como la ciclohexanona (857 kJ mol^{-1}) o $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}=\text{O}$ (925 kJ mol^{-1}) e idéntica al valor experimental de la llamada esponja protónica (N,N,N',N'-tetrametil-1,8-naftalendiamina)[42]. La elevada basicidad de **OO** es debida a dos efectos asociados, por una parte las formas zwitteriónicas como las mostradas en la figura 6.14 contribuyen significativamente a la estabilidad de este componente dicetónico y por otra, las especies protónicas están estabilizadas a través de la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular (forma a en la figura 6.2). El efecto primero es consistente con la baja de la basicidad intrínseca predicha para el átomo de Carbono *para* (ver tabla 6.2), y con el hecho de

Figura 6.6: Estructuras $X=Se$, $Y=Se$.

que los enlaces C2-C3 y C6-C7 son significativamente más pequeños que los otros enlaces C-C de los anillos. También el átomo de Carbono *para* tiene la densidad de carga menor. El segundo efecto se refleja en la mucho menor estabilidad del conformero *cc* donde se reemplaza el enlace de hidrógeno intramolecular por una interacción del par solitario del Oxígeno (ver tabla 6.2).

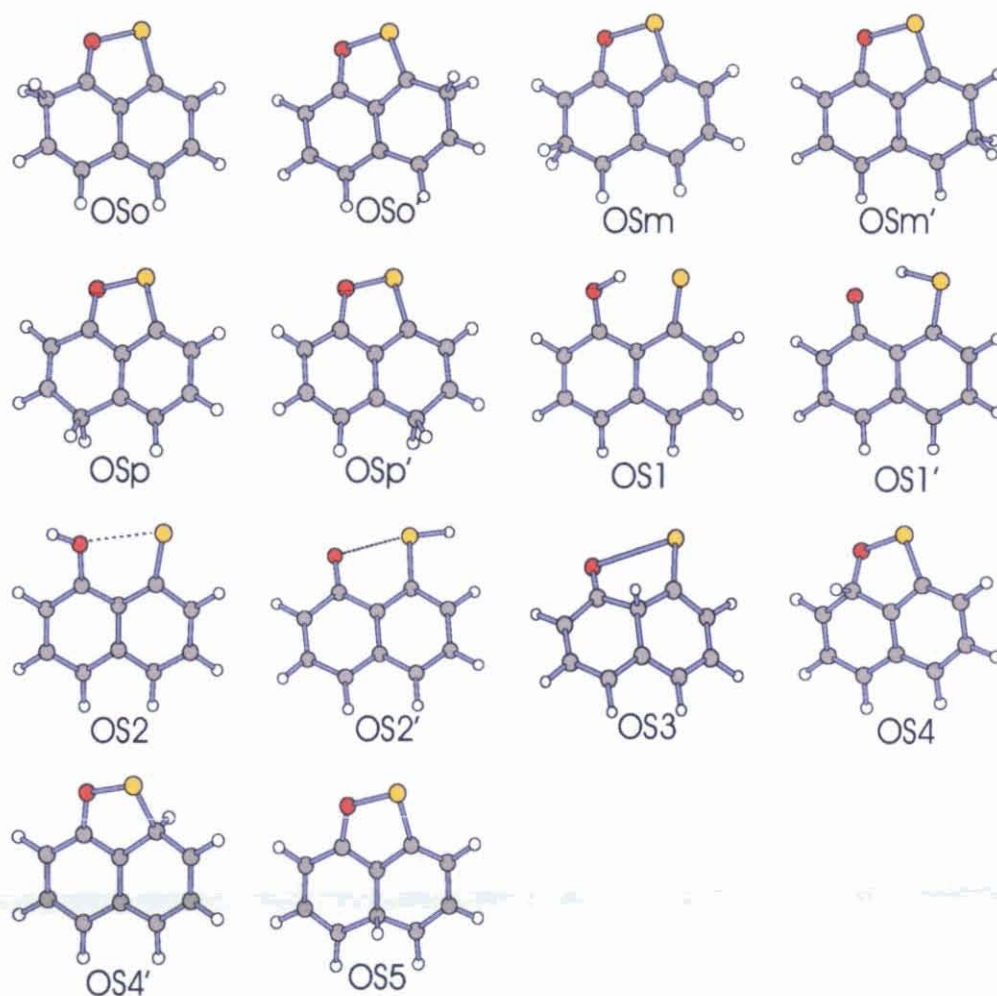
En lo que respecta a derivados de Azufre, Selenio y Teluro, nuestros resultados indican que la basicidad intrínseca del sistema sigue la tendencia opuesta a la electronegatividad del heteroátomo. Así, el derivado de Teluro es el más básico, mientras que los componentes que contienen Azufre y Selenio tienen basicidades bastante similares. De hecho, nuestros cálculos muestran que el Teluro transfiere más carga electrónica que el Azufre o el Selenio al anillo aromático, aumentando su capacidad de donador electrónico. También es interesante que la diferencia entre afinidades protónicas de especies *para* y *orto* aumenta cuando la electronegatividad del heteroátomo disminuye. En

Figura 6.7: Estructuras $X=Te$, $Y=Te$.

todos los casos, como era de esperar, la protonación en la posición *meta* es el proceso menos favorable.

Nuestros resultados predicen que todos estos componentes son bases de Carbono bastante fuertes en fase gas. De hecho el anillo naftaleno de estos compuestos con puente exhibe una basicidad que es $72\text{--}92\text{ kJ mol}^{-1}$ mayor que la de los compuestos padres no substituidos ($PA=815\text{ kJ mol}^{-1}$)[42] y $61\text{--}70\text{ kJ mol}^{-1}$ más alta que la del derivado monometilado ($PA=837\text{ kJ mol}^{-1}$)[42]. De hecho, todos están entre las bases más fuertes de Carbono conocidas, siendo mucho más fuertes que el acenaftaleno ($PA=851\text{ kJ mol}^{-1}$)[42] o el hexametilbenceno ($PA=867\text{ kJ mol}^{-1}$)[42] y tan fuertes como los Carbenos como el 1,5,5-trimetilenenciclohexeno ($PA=904\text{ kJ mol}^{-1}$)[42].

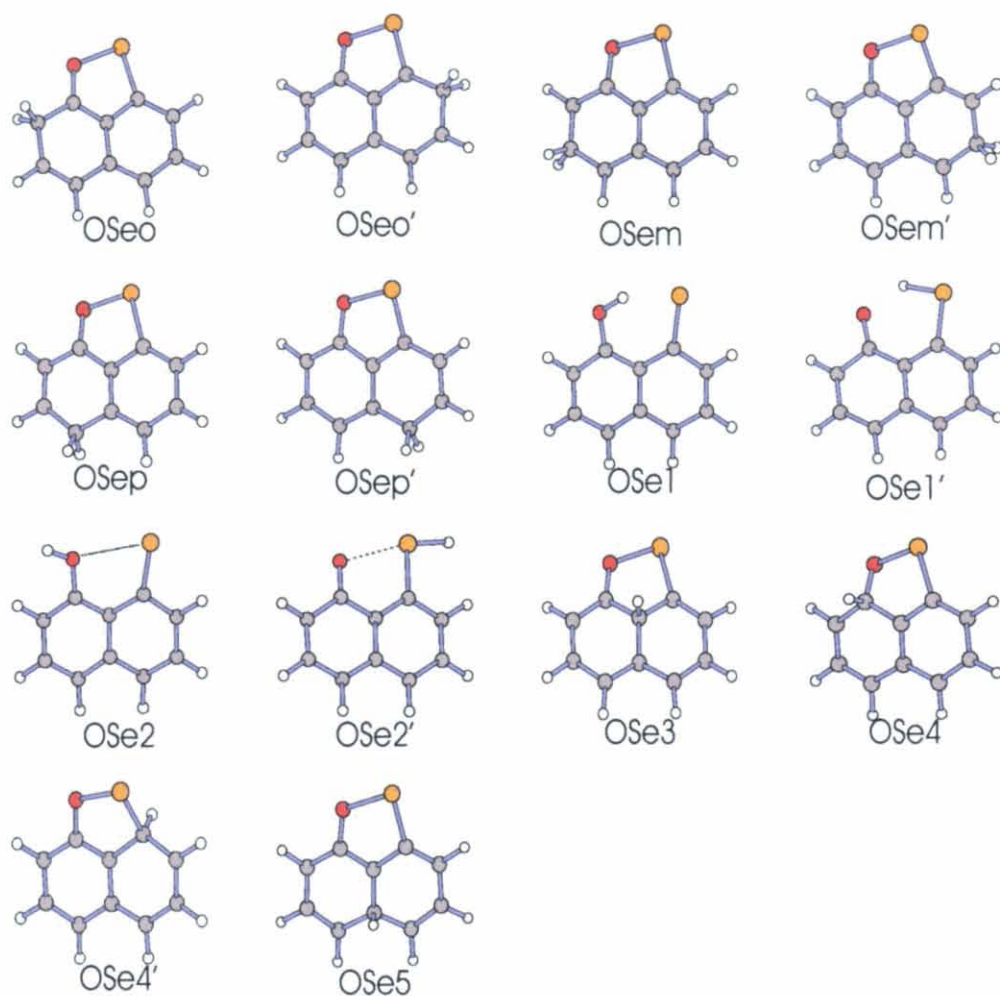
Este aumento de basicidad refleja la habilidad de estos átomos Calcógenos para transferir carga electrónica al anillo aromático, que se comporta como un sistema rico en electrones. De hecho, un análisis NBO muestra que esta transferencia de carga es ya significativa para el Azufre ($0,24\text{ e}^-/\text{anillo}$) y

Figura 6.8: Estructuras $X=O$, $Y=S$.

bastante grande para el Teluro ($0,47 e^-/\text{anillo}$).

Hay un segundo factor, asociado con la aromatización del anillo de cinco miembros, que también contribuye a estabilizar las formas protonadas. De hecho, la protonación en la posición *para* lleva sistemáticamente a un acortamiento significativo de los enlaces C-X y X-X (sobre 0,07 y 0,04 Å respectivamente). Esto parece indicar que la protonación en el Carbono *para* induce a una cierta aromatización del anillo de cinco miembros a través de una contribución de formas mesoméricas como las mostradas en la figura 6.15.

Este efecto se refleja en un incremento de la densidad de carga en los correspondientes puntos críticos de anillo (ver tabla 6.5). Además, el desplazamiento químico independiente de los núcleos (NICS) evaluado en estos puntos críticos de anillo es, en todos los casos, mayor que los estimados para el benceno al mismo nivel de teoría, ratificando el carácter significativamente aromático del anillo de cinco miembros en las especies protonadas. También

Figura 6.9: Estructuras $X=O$, $Y=Se$.

las frecuencias de tensión $X-X$ (507 cm^{-1} para Azufre, 295 cm^{-1} para Selenio y 195 cm^{-1} para Teluro) aparecen desplazadas al azul en las especies protonadas con respecto a la forma neutra. Este desplazamiento es de un 2 % para el Azufre, un 3 % para el Selenio y un 4 % para el Teluro. Las frecuencias de tensión $C-X$ (911 y 995 cm^{-1} para Azufre, 876 y 979 cm^{-1} para Selenio, 841 y 958 cm^{-1} para Teluro) aparecen como combinaciones simétricas y asimétricas y también desplazadas ligeramente a frecuencias más altas.

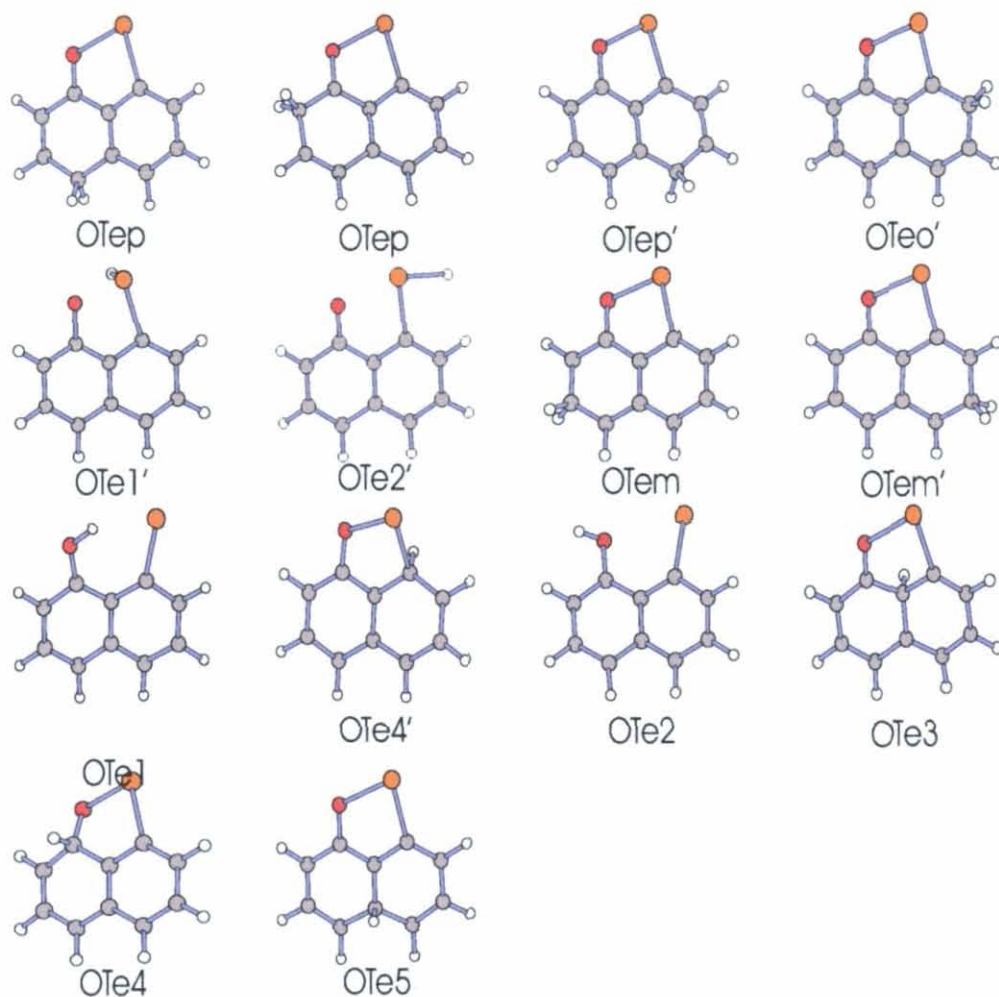
También se puede observar que la protonación en los heteroátomos es siempre desfavorecida con respecto a la protonación en el anillo, y que la estabilidad relativa del conformero $XXcc$ aumenta, en términos relativos, yendo de Azufre a Teluro. De hecho, para el derivado de Azufre la forma $XXhb$ es ligeramente menos estable que la $XXcc$, mientras que esto no se da para compuestos que contienen Teluro. La consecuencia más importante es que la diferencia de energía entre las formas XXp y $XXcc$ decrece drásticamente al bajar en el grupo (ver tabla 6.2). Mientras que para los compuestos

Enlace	HX-XH		Naftalenos.	
S-S	2.098	0.134	2.133	0.127
Se-Se	2.343	0.102	2.371	0.099
Te-Te	2.963	0.051	2.927	0.057
O-S	1.695	0.180	1.736	0.169
O-Se	1.828	0.144	1.866	0.134
O-Te	2.065	0.049	2.079	0.048

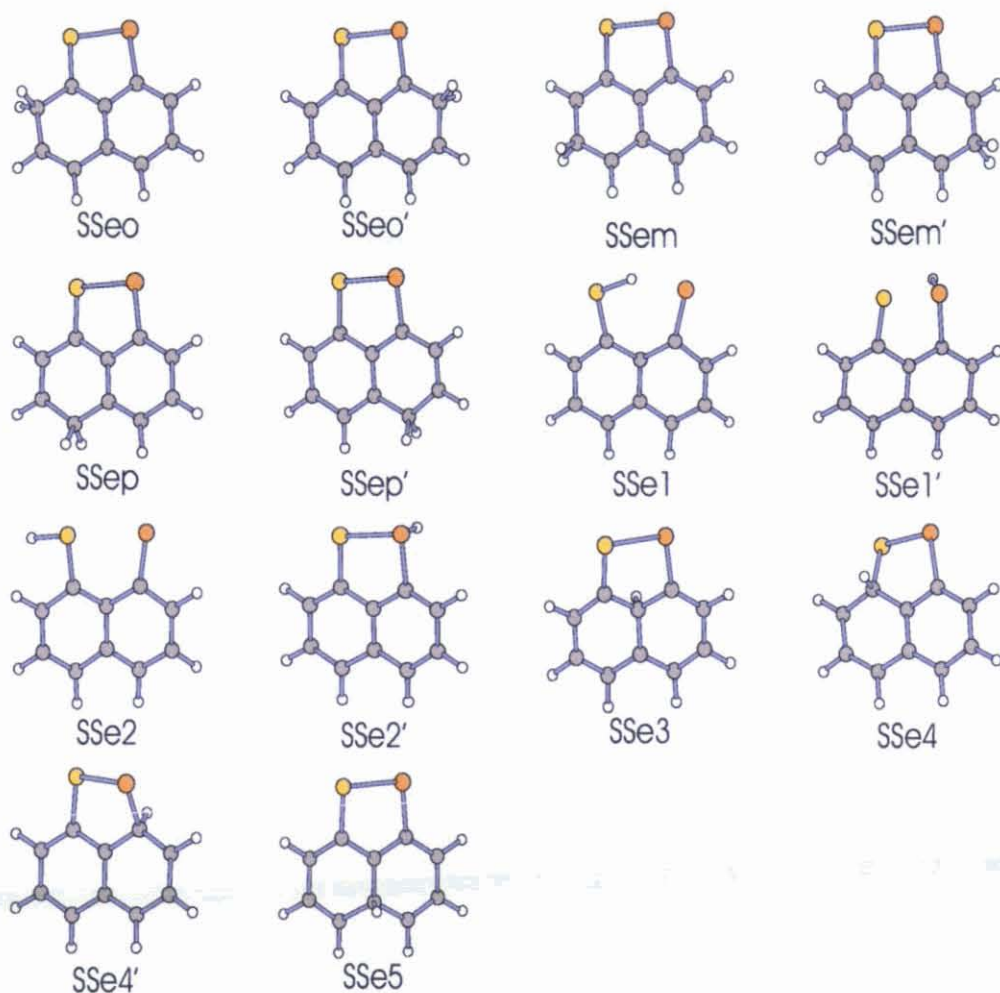
Cuadro 6.4: Distancias de enlace X - Y (R, Å) y densidad de carga en los puntos críticos de enlace (ρ , e ua^{-3}) para compuestos HX-YH y naftalenos con puente de calcógeno.

Componente	ρ		NICS ^b
	Neutro	Protonado	Protonado
SS	0.0248	0.0272	9.9
SeSe	0.0206	0.0224	10.1
TeTe	0.0149	0.0161	10.4

Cuadro 6.5: Densidad de carga (ρ , eua⁻³) en el punto crítico de anillo del anillo de cinco miembros de los naftalenos con puente calcógeno y el NICS^a (ppm) evaluado en este punto. ^a Evaluado a nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df,2p). ^b Para el benceno, al mismo nivel, el NICS calculado es 7.9 ppm.

Figura 6.10: Estructuras $X=O$, $Y=Te$.

que contienen Azufre esta diferencia es de 139 kJ mol^{-1} , para los derivados con Teluro es solamente 23 kJ mol^{-1} . De tal forma se puede observar un reforzamiento del enlace $X-X$ que es máximo en el derivado de Teluro. Esto parece indicar que existe en las formas protonadas una interacción calcógeno-calcógeno no enlazada similar a las descritas para β -calcogenovinilaldehídos y otros derivados calcógenos[11, 36]. De hecho, la formación del nuevo enlace $X-H$ favorece una interacción dativa de los pares solitarios del átomo Calcógeno no protonado hacia el orbital molecular antienlazante σ_{XH}^* , que refuerza el enlace $X-X$. De forma similar a lo que fue encontrado para otros derivados Calcógenos, descrito en los capítulos anteriores y en [11], estos tipos de interacciones no-enlazantes son máximas cuando el aceptor es un grupo $Te-H$. De hecho un análisis de segundo orden NBO indica que para **TeTep** la correspondiente energía de interacción orbital asciende a 88 kJ mol^{-1} mientras que para **SSp** y **SeSep** es de tres a cinco veces menor.

Figura 6.11: Estructuras $X=S$, $Y=Se$.

6.3. Enlace y afinidad protónica de sistemas en los que X no es igual a Y .

Las energías totales, energías relativas y afinidades protónicas de las estructuras estudiadas en las cuales X no es igual a Y están recogidas en la tabla 6.3.

Es importante darse cuenta de que, en contraste con el compuesto OO , ni el derivado OS , ni el OSe ni el OTe se comportan como bases de Oxígeno. De hecho, todos estos compuestos, sin excepción, se comportan como bases de Carbono en fase gas. Esto es porque tan pronto como uno de los átomos de Oxígeno de OO es reemplazado por otro átomo Calcógeno, se forma un enlace nuevo $O-X$ ($X=S$, Se o Te). La existencia de un punto crítico de enlace asociado con el enlace $O-Y$ confirma la formación de este enlace Oxígeno-Calcógeno (ver tabla 6.4). Además la densidad de carga en este punto crítico de enlace y la longitud de enlace es bastante similar a la predicha, al mismo

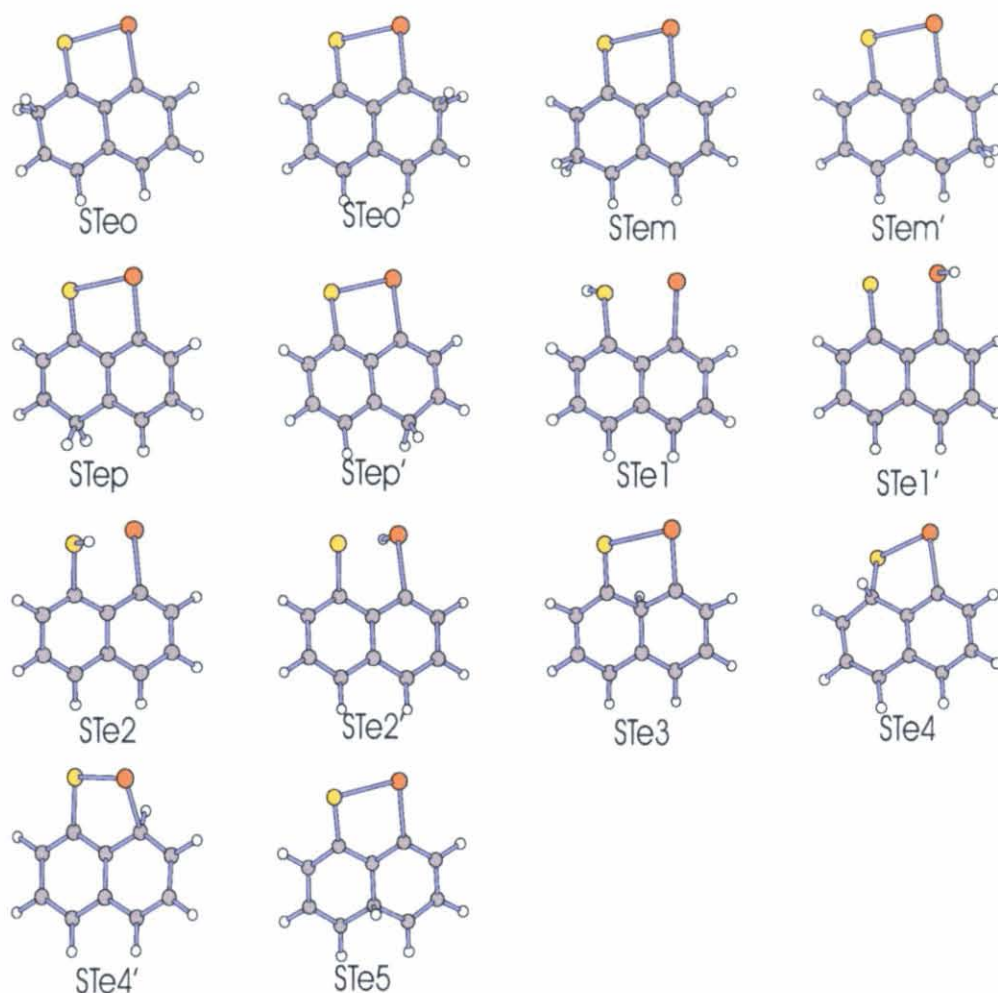
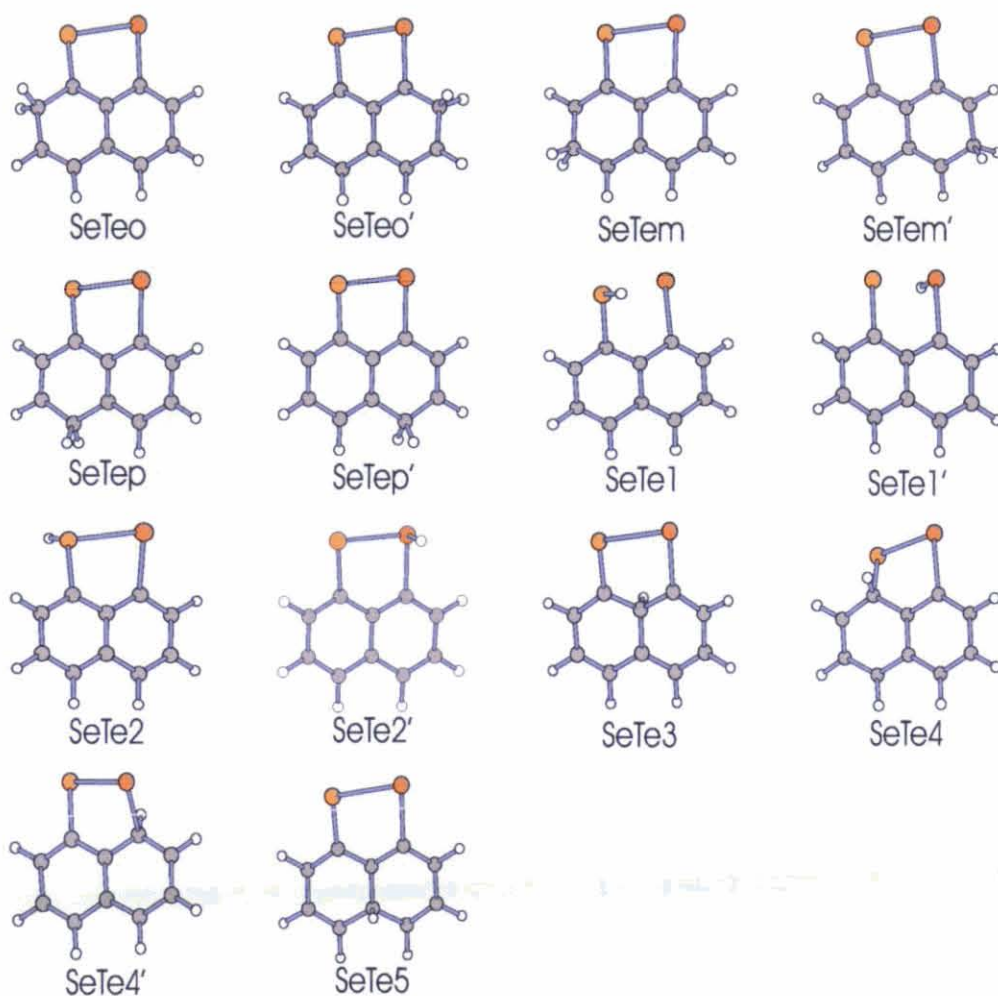
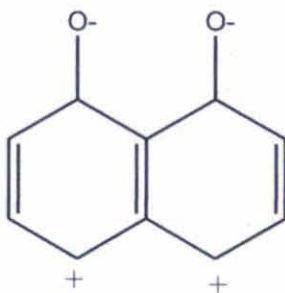


Figura 6.12: Estructuras X=S, Y=Te.

nivel de teoría, para los dihidruros HO-YH (ver tabla 6.4). Así, en ningún caso, el Oxígeno forma una estructura cetónica y la longitud del enlace C-O ($\approx 1,37 \text{ \AA}$) es la típica de un enlace simple. La consecuencia principal es que el anillo aromático se activa y la protonación tiene lugar preferentemente en el átomo de Carbono que es *para* con respecto al átomo Calcógeno más electronegativo (ver tabla 6.3). Puede observarse también que, para los componentes que contienen Oxígeno, la basicidad intrínseca del sistema aumenta a medida que la electronegatividad del segundo átomo calcógeno disminuye. Así **OTe** es el componente más básico de la serie. Consecuentemente, para los derivados de Azufre, **STe** es más básico que **SSe**. De forma asociada, la diferencia de energía entre las especies protonadas XYp y XYp' aumenta a medida que la electronegatividad de Y aumenta.

Todos estos resultados tienen un origen común: Si consideramos como sistemas modelo válidos los derivados de Oxígeno, OY, en todos estos componentes el Oxígeno está enlazado a un átomo menos electronegativo, por

Figura 6.13: Estructuras $X=\text{Se}$, $Y=\text{Te}$.Figura 6.14: Forma zwitteriónica que favorece la estabilidad de **OO**.

lo que la polaridad $O^{-\delta} - Y^{+\delta}$ del enlace OY es siempre considerablemente grande. La consecuencia obvia es que el Oxígeno llega a ser un átomo con exceso electrónico que activa, de forma significativa, el anillo aromático al que está unido. De hecho debemos recordar que en la situación extrema

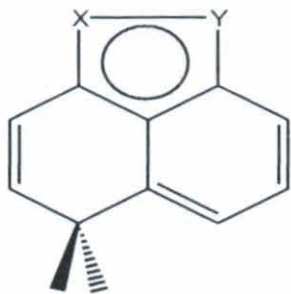


Figura 6.15: Forma mesomérica que contribuye a inducir cierta aromatización del anillo de cinco miembros.

tendríamos O^- que es el sustituyente más activante, que combina un gran efecto inductivo donador de electrones con un efecto de conjugación. Cuando el compañero en el enlace OY es Teluro, estamos cerca de esta situación límite, siendo la carga NBO estimada para el Oxígeno -0,83 y así la basicidad del anillo aromático también es máxima. Consecuentemente el átomo de Teluro se convierte en un átomo pobre en electrones y así su capacidad de donar electrones se reduce drásticamente, explicando que la protonación en la posición *para* correspondiente es 25 kJ mol^{-1} menos favorable. Como consecuencia de este efecto, para derivados con Selenio y Teluro, la estabilidad de las estructuras OYo y OYp' es opuesta. Realmente, con la excepción de los derivados **OSe** y **OTe**, la estabilidad relativa de las formas protonadas sigue la secuencia $XYp > XYp' > XYo$. También se observan efectos similares, pero cuantitativamente menores, para derivados que contienen Azufre.

También cuando X no es igual a Y la aromatización del anillo con cinco miembros, inducida por la protonación, contribuye a aumentar la basicidad de estos compuestos. Como se encontró para estos derivados cuando $X=Y$, hay un aumento claro de la densidad de carga en el punto crítico de anillo yendo desde las especies neutras a las protonadas y también está desfavorecida la protonación en los heteroátomos.

6.4. Conclusiones.

Como hemos visto, el compuesto con $X=Y=\text{Oxígeno}$ es una base de Oxígeno tan fuerte como la esponja protónica y el resto de los derivados son sistemáticamente bases de carbono, siendo el sitio más básico el Carbono *para* respecto al átomo calcógeno más electronegativo. La protonación en los heteroátomos siempre está desfavorecida con respecto a la protonación en el anillo, aunque la diferencia de energía entre las correspondientes especies protonadas decrece significativamente yendo de derivados con Azufre a derivados con Teluro ya que para los que contienen Teluro hay un refuerzo significativo del enlace calcógeno-calcógeno tras la protonación.

Todos los derivados con puente calcógeno tienen una elevada basicidad,

siendo esta del orden de las bases de Carbono más fuertes en fase gas. Para este comportamiento tenemos dos razones, y es la habilidad donadora de electrones de los átomos Azufre, Selenio y Teluro y la aromatización del anillo de cinco miembros en la forma protonada.

Cuando los dos átomos calcógenos involucrados son diferentes, la basicidad del sistema se controla por la suma de transferencia de carga desde el átomo menos electronegativo al más electronegativo a través del enlace X - Y. Este efecto es un máximo en **OTe**, que llega a ser la base más fuerte de las series estudiadas.

Capítulo 7

Ciclación inducida por la deprotonación. Acidez en fase gas de naftalenos con puente 1,8 calcógeno.

Se estudiaron todos los posibles derivados deprotonados del naftaleno con puente 1,8- Calcógeno que suman un total de 59 aniones diferentes, que están recogidos en el anexo 5 en formato x,y,z

De nuevo, como en los capítulos anteriores, para hacer más sistemática la presentación de resultados, los diferentes aniones serán identificados como XYo, XYm, XYp donde X será sistemáticamente el Calcógeno más electro- noegativo mientras que o, m y p identificarán la posición (*orto*, *meta* y *para* respectivamente) donde se da la deprotonación. Cuando X es diferente a Y hay dos posiciones no equivalentes *orto*, otras dos *meta* y otras dos *para* que distinguiremos añadiendo una prima cuando la protonación se de en las posiciones *orto*, *meta* o *para* respecto del átomo Calcógeno más electronegativo (ver figura 7.1).

7.1. Enlace, estabilidad relativa y acidez.

Las geometrías optimizadas de los aniones más estables producidos por deprotonación de los diferentes componentes neutros se muestran en las figuras (7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8). Para tener una mejor comparación hemos incluido también en esta figura los correspondientes componentes neutros, tomados del capítulo anterior. Las energías totales, las energías del punto cero, las energías relativas y las acideces intrínsecas están recogidas en las tablas (7.1,7.2,7.3).

Podemos observar en las figuras (7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8) y en las tablas (7.1,7.2,7.3) que el derivado OO constituye una singularidad dentro del conjunto completo porque es el único donde el proceso de deprotonación

Sistema	E	ZPE	H_{acid}^0
OO	-535.22230	0.13103	
OOo	-534.63132	0.11605	1519.2
OOm	-534.62207	0.11826	1549.3
OOp	-534.63725	0.11656	1505.0
SS	-1181.25592	0.12889	
SSo	-1180.63471	0.11388	1598.7
SSm	-1180.62479	0.11332	1623.0
SSp	-1180.62455	0.11349	1624.2
SSoc	-1180.61886	0.11380	1640.1
SeSe	-5187.92806	0.12825	
SeSeo	-5187.31060	0.11551	1594.5
SeSem	-5187.29902	0.11541	1624.6
SeSep	-5187.29923	0.11300	1617.9
SeSeoc	-5187.29370	0.11461	1636.8
TeTe	-399.75890	0.12590	
TeTeo	-399.14543	0.11184	1580.7
TeTem	-399.13274	0.11065	1610.8
TeTep	-399.13328	0.11146	1611.6
TeTeoc	-399.14498	0.11249	1583.6

Cuadro 7.1: Energías relativas (ΔE , kJ mol^{-1}) de las formas deprotonadas de los derivados de naftaleno con puente 1,8-Calcógeno.

Sistema	E	ZPE	H_{acid}^0
OS	-858.25208	0.13115	
OSoc	-857.64093	0.11511	1569.4
OSo'	-857.60461	0.11450	1663.1
OSm	-857.61866	0.11539	1628.8
OSm'	-857.62322	0.11438	1614.2
OSp	-857.61093	0.11480	1647.6
OSp'	-857.61093	0.11495	1647.7
OSe	-2861.58909	0.13100	
OSeoc	-2860.98085	0.11494	1561.9
OSeo	-2860.92539	0.11736	1713.8
OSeo'	-2860.94014	0.11467	1668.2
OSem	-2860.95715	0.11669	1628.4
OSem'	-2860.95387	0.11470	1632.2
OSep	-2860.94576	0.11485	1653.5
OSep'	-2860.94607	0.11544	1654.3
OTe	-467.52187	0.12954	
OTeoc	-466.90676	0.11454	1582.4
OTeo	-466.89982	0.11502	1602.0
OTeo'	-466.89206	0.11420	1620.5
OTem	-466.89176	0.11477	1622.5
OTem'	-466.88967	0.11421	1626.7
OTep	-466.88764	0.11468	1633.0
OTep'	-466.89032	0.11469	1626.3

Cuadro 7.2: Energías relativas (ΔE , kJ mol^{-1}) de las formas deprotonadas de los derivados de naftaleno con puente 1,8-Calcógeno. (Continuación.)

Sistema	E	ZPE	H_{acid}^0
SSe	-3184.59166	0.12856	
SSeo	-3183.97334	0.11404	1592.4
SSeo'	-3183.97101	0.11417	1598.7
SSem	-3183.96205	0.11406	1622.1
SSem'	-3183.96113	0.11365	1623.4
SSep	-3183.96140	0.11383	1623.0
SSep'	-3183.96161	0.11415	1623.4
SSeoc	-3183.95855	0.11352	1629.7
SSeo'c	-3183.95410	0.11510	1645.6
STe	-790.51025	0.12737	
STeo	-789.89095	0.11301	1595.3
STeo'	-789.89057	0.11274	1595.3
STem	-789.88270	0.11259	1615.9
STem'	-789.88136	0.11248	1619.2
STep	-789.88056	0.11243	1620.9
STep'	-789.88319	0.11262	1614.6
STeoc	-789.86653	0.11371	1661.0
STeo'c	-789.88417	0.11320	1613.3
SeTe	-2793.84591	0.12697	
SeTeo	-2793.22898	0.11282	1589.5
SeTeo'	-2793.23019	0.11217	1584.5
SeTem	-2793.21903	0.11222	1614.2
SeTem'	-2793.21824	0.11225	1616.3
SeTep	-2793.21780	0.11233	1617.5
SeTep'	-2793.22005	0.11237	1611.6
SeTeoc	-2793.20632	0.11269	1648.9
SeTeo'c	-2793.21939	0.11316	1615.4

Cuadro 7.3: Energías relativas (ΔE , kJ mol^{-1}) de las formas deprotonadas de los derivados de naftaleno con puente 1,8-Calcógeno. (Continuación.)

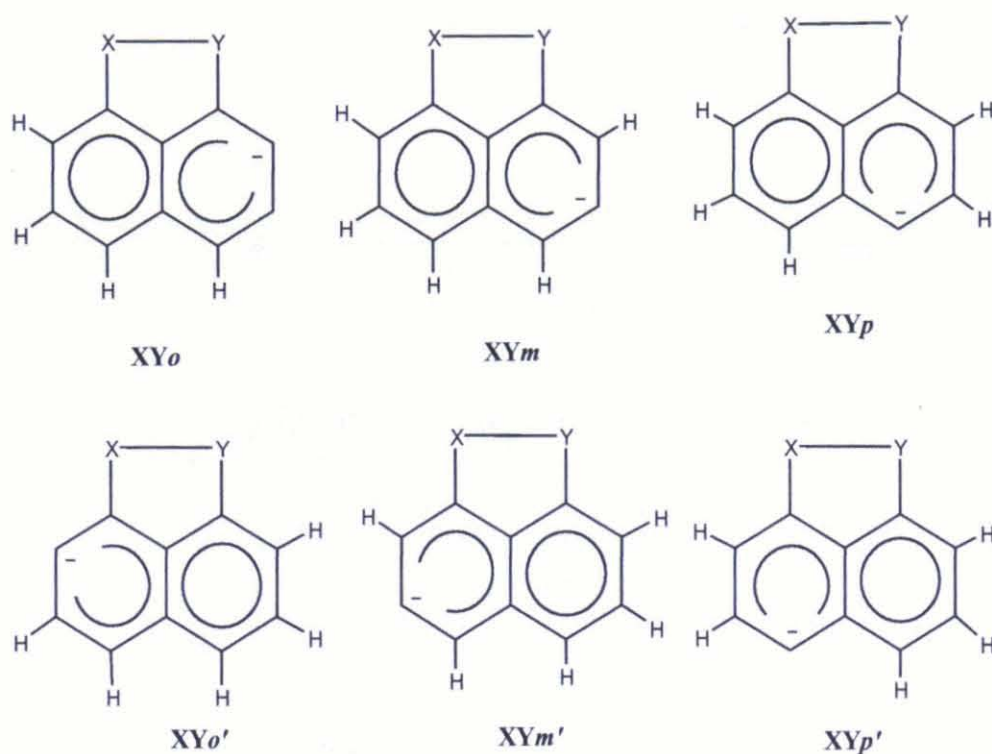


Figura 7.1: Nomenclatura utilizada.

más favorable involucra el grupo CH en *para*, mientras que para el resto de los derivados, XY_o es sistemáticamente el anión más estable. Esto puede ser entendido si se tiene en cuenta que el derivado **OO** tiene una estructura dicetónica como comentamos en el capítulo anterior, así los anillos de seis miembros no son estrictamente aromáticos. En contraste, el resto de los derivados presentan un enlace calcógeno-calcógeno y así una clara parte con identidad aromática. De hecho, como se discutió en el capítulo anterior las distancias CO en el componente neutro **OO** (1,239 Å) corresponden a enlaces típicos C=O, más que a enlaces C-O, y no encontramos un punto crítico de enlace entre ambos átomos de Oxígeno. Contrariamente, para derivados **SS**, **SeSe** y **TeTe** las distancias C-X (1,779, 1,911 y 2,227 Å respectivamente), por ejemplo, corresponden a enlaces simples Carbono-Calcógeno típicos y además se han encontrado puntos críticos de enlace entre ambos átomos Calcógenos. La formación del correspondiente anillo de cinco miembros también se confirma por la existencia de un punto crítico de anillo. De forma similar todos los compuestos en los cuales X no es igual a Y también presentan un enlace Calcógeno-Calcógeno, caracterizado por la existencia de un punto crítico de enlace X-Y así como un punto crítico de anillo en el correspondiente anillo de cinco miembros.

El carácter dicetónico de **OO** explica la alta estabilidad del anión **OO_p** a través de una significativa contribución de las formas zwitteriónicas mostradas

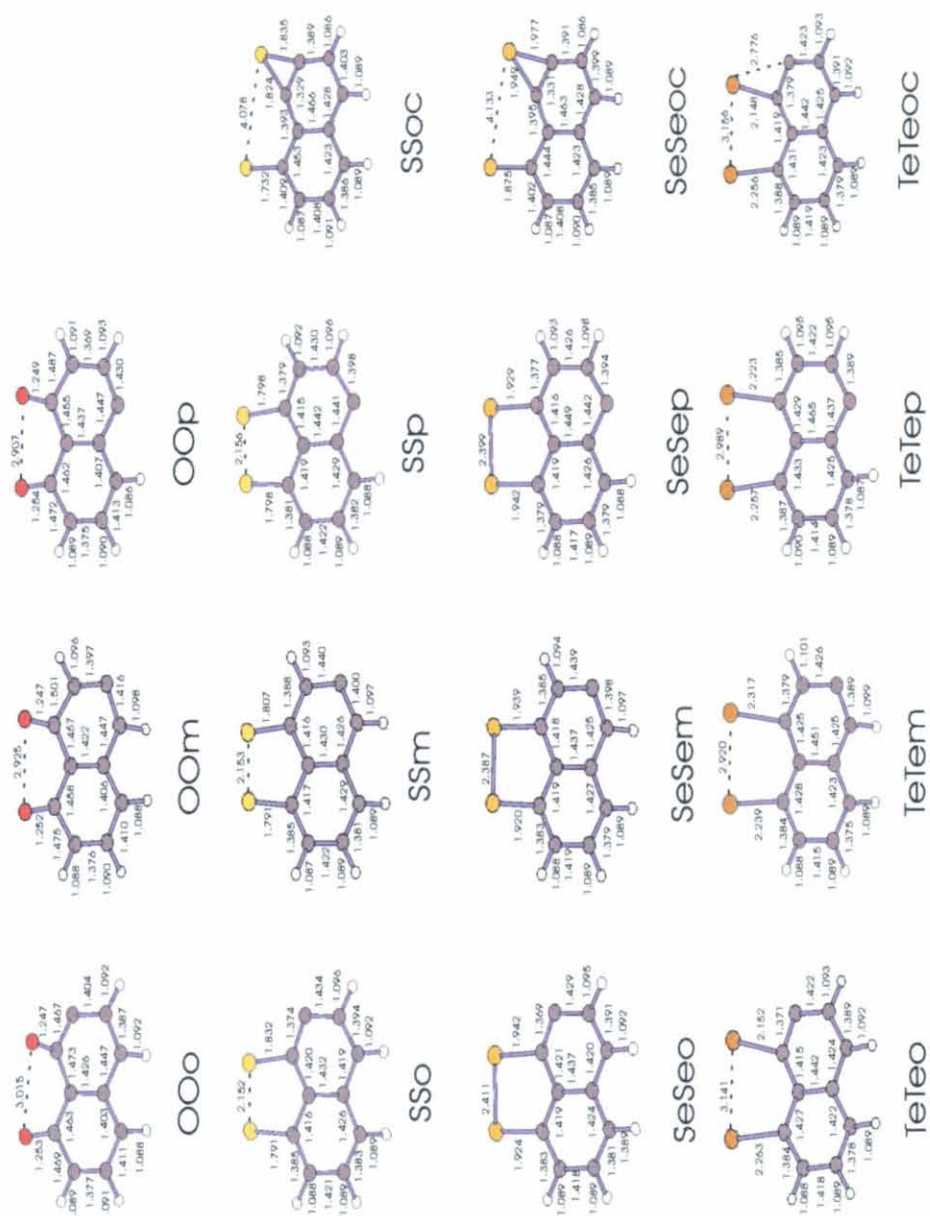


Figura 7.2: Estructuras X=Y.

en la figura 7.9.

Además, las estructuras resonantes que se pueden obtener para este componente dicetónico (ver figura 7.10) también acumulan carga positiva preferentemente en el átomo de Carbono *para*, aumentando el carácter ácido del átomo de Hidrógeno anexo a él. Como consecuencia esta estructura se prevee mucho más ácida que el naftaleno sorprendentemente. También se predice que el compuesto **OO** tiene una mayor acidez que compuestos similares como 1,4naftoquinona.

La existencia de un enlace calcógeno-calcógeno en los restantes derivados

Sistema	R_{XY}	Carácter NBO del enlace X-Y ^a	
		% X	% Y
SS	2.133	50 (0.11s+0.89p)	50 (0.11s+0.89p)
SSo	2.152	54 (0.10s+0.90p)	46 (0.08s+0.92p)
SeSe	2.371	50 (0.09s+0.91p)	50 (0.09s+0.91p)
SeSeo	2.441	55 (0.08s+0.92p)	45 (0.06s+0.94p)
TeTe	2.927	50 (0.08s+0.92p)	50 (0.08s+0.92p)
TeTeo	3.141	61 (0.06s+0.94p)	39 (0.02s+0.98p)
OS	1.736	72 (0.19s+0.81p)	28 (0.10s+0.90p)
OSoc	-	57 (0.17s+0.83p) ^d 59(0.19s+0.81p) ^d	43 (0.08s+0.92p) ^d 41 (0.06s+0.94p) ^d
OSe	1.866	74 (0.17s+0.83p)	26 (0.07s+0.92p+0.01d)
OSeoc	-	53 (0.20s+0.80p) ^d 51(0.18s+0.82p) ^d	47 (0.07s+0.93p) ^d 49 (0.08s+0.92p) ^d
OTe	2.079	78 (0.17s+0.83p)	22 (0.08s+0.91p+0.01d)
OTeoc	-	52 (0.21s+0.79p) ^d 50(0.20s+0.80p) ^d	48 (0.09s+0.91p) ^d 50 (0.10s+0.90p) ^d
SSe	2.258	54 (0.11s+0.89p)	46 (0.08s+0.90p+0.02d)
SSeo	2.282	57 (0.09s+0.91p)	43 (0.06s+0.93p+0.01d)
STe	2.589	68 (0.12s+0.88p)	32 (0.08s+0.91p+0.01d)
STeo	2.626	68 (0.08s+0.92p)	32 (0.05s+0.94p+0.01d)
SeTe	2.649	65 (0.11s+0.98p+0.01d)	35 (0.08s+0.91p+0.01d)
SeTeo	2.746	65 (0.07s+0.92p+0.01d)	35 (0.04s+0.95p+0.01d)

Cuadro 7.4: Longitud de enlace (R_{XY} en Å) y características de enlace de la unión calcógeno-calcógeno en los naftalenos con puente 1,8 calcógeno obtenidos por medio de las aproximaciones NBO y AIM. ^a El peso (%) de los orbitales híbridos de X e Y en el correspondiente enlace σ_{XY} se da previo al carácter de los híbridos que se da entre paréntesis. ^b $\delta_{XY}(\vec{r})$ es la densidad de carga en el punto crítico de enlace en unidades atómicas. Los valores entre corchetes corresponden a la densidad de energía, $H(\vec{r})$ en unidades atómicas. ^c Las energías de interacción se dan en kJ mol^{-1} . ^d Para **OSoc**, **OSeoc** y **OTeoc** el enlace X-Y no existe y ha sido reemplazado por un enlace X-Y. En la tabla se dan las características de enlace de los dos enlaces C-Y que forman el anillo de tres miembros.

Sistema	$\rho_{XY}(\vec{r})$ [$H(\vec{r})$] ^b	Energías de interacción orbitalica de segundo orden. ^c
SS	0.127 [-0.057]	
SSo	0.121 [-0.052]	LP(C2) $\rightarrow \sigma_{XY}^*$ 4.5
SeSe	0.099 [-0.044]	
SeSeo	0.091 [-0.037]	LP(C2) $\rightarrow \sigma_{XY}^*$ 11.0
TeTe	0.057 [-0.019]	
TeTeo	0.042 [-0.011]	LP(C2) $\rightarrow \sigma_{XY}^*$ 67.5
OS	0.169 [-0.098]	
OSoc	0.156 [-0.097] ^d 0.152 [-0.093] ^d	
OSe	0.134 [-0.066]	
OSeoc	0.125 [-0.070] ^d 0.122 [-0.067] ^d	
OTe	0.048 [-0.015]	
OTeoc	0.106 [-0.057] ^d 0.102 [-0.053] ^d	
SSe	0.022 [0.006]	
SSeo	0.103 [-0.044]	LP(C2) $\rightarrow \sigma_{XY}^*$ 6.5
STe	0.020 [0.008]	
STeo	*	LP(C2) $\rightarrow \sigma_{XY}^*$ 20.1
SeTe	0.058 [-0.026]	
SeTeo	0.055 [-0.025]	LP(C2) $\rightarrow \sigma_{XY}^*$ 28.1

Cuadro 7.5: Longitud de enlace (R_{XY} en Å) y características de enlace de la unión calcógeno-calcógeno en los naftalenos con puente 1,8 calcógeno obtenidos por medio de las aproximaciones NBO y AIM. Continuación. ^a El peso (%) de los orbitales híbridos de X e Y en el correspondiente enlace σ_{XY} se da previo al carácter de los híbridos que se da entre paréntesis. ^b $\delta_{XY}(\vec{r})$ es la densidad de carga en el punto crítico de enlace en unidades atómicas. Los valores entre corchetes corresponden a la densidad de energía, $H(\vec{r})$ en unidades atómicas. ^c Las energías de interacción se dan en kJ mol^{-1} . ^d Para **OSoc**, **OSeoc** y **OTeoc** el enlace X-Y no existe y ha sido reemplazado por un enlace X-Y. En la tabla se dan las características de enlace de los dos enlaces C-Y que forman el anillo de tres miembros. Continuación.

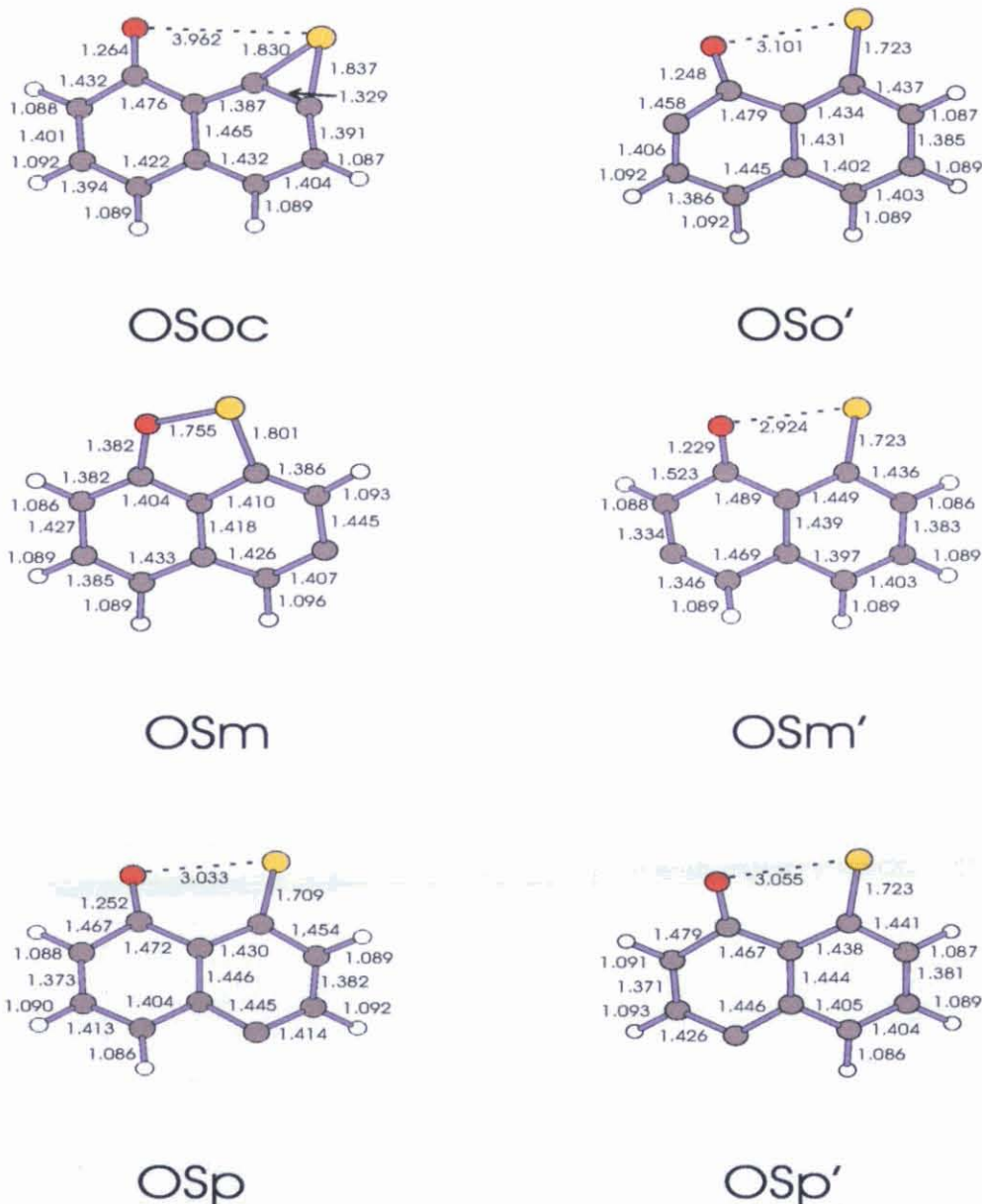


Figura 7.3: Estructuras X=O, Y=S.

lleva a unas estructuras resonantes dominantes que acumulan la carga positiva en la posición *orto* (ver figura 7.11), que se convierte por lo tanto en la posición más ácida.

Un análisis NRT muestra que las contribuciones más importantes son las estructuras convencionales **a**, **b** y **c** que alternan los dobles enlaces en ambos anillos aromáticos (ver tabla 7.6). Desde luego, cuando X es igual a Y, ambas estructuras resonantes **a** y **b** tienen el mismo peso, pero para los casos en los que X es distinto de Y, **a** contribuye más que **b**. De forma similar, el peso de la estructura **c** es insignificante cuando X es igual a Y,

Compuesto	a	b	c	d	e	f
SS	31	31	-	10	10	9
SeSe	29	29	-	10	10	8
TeTe	28	28	-	6	6	5
OS	30	28	17	7	7	6
OSe	31	28	16	7	7	6
OTe	32	26	15	7	7	6
SSe	32	28	10	6	6	6
STe	34	28	10	7	7	6
SeTe	33	32	18	4	4	4

Cuadro 7.6: Peso (%) de las estructuras resonantes más importantes para los naftalenos con puente 1,8 calcógeno obtenidos por medio de un análisis NRT.

Sistema	ΔE	D_0			
		C=O	C-O	C=S	C-S
H_2CO	1504.3	830.2	582.4	624.7	505.3
H_2CS	1298.7				
H_3COH	2018.9				
H_3CSH	1863.1				
OH	425.4				
SH	346.7				
OH	337.0				

Cuadro 7.7: Energías de atomización G2 (ΔE , kJ mol^{-1}) y energías de disociación estimadas (D_0 , kJ mol^{-1}) para los enlaces C=O, C-O y C-S.

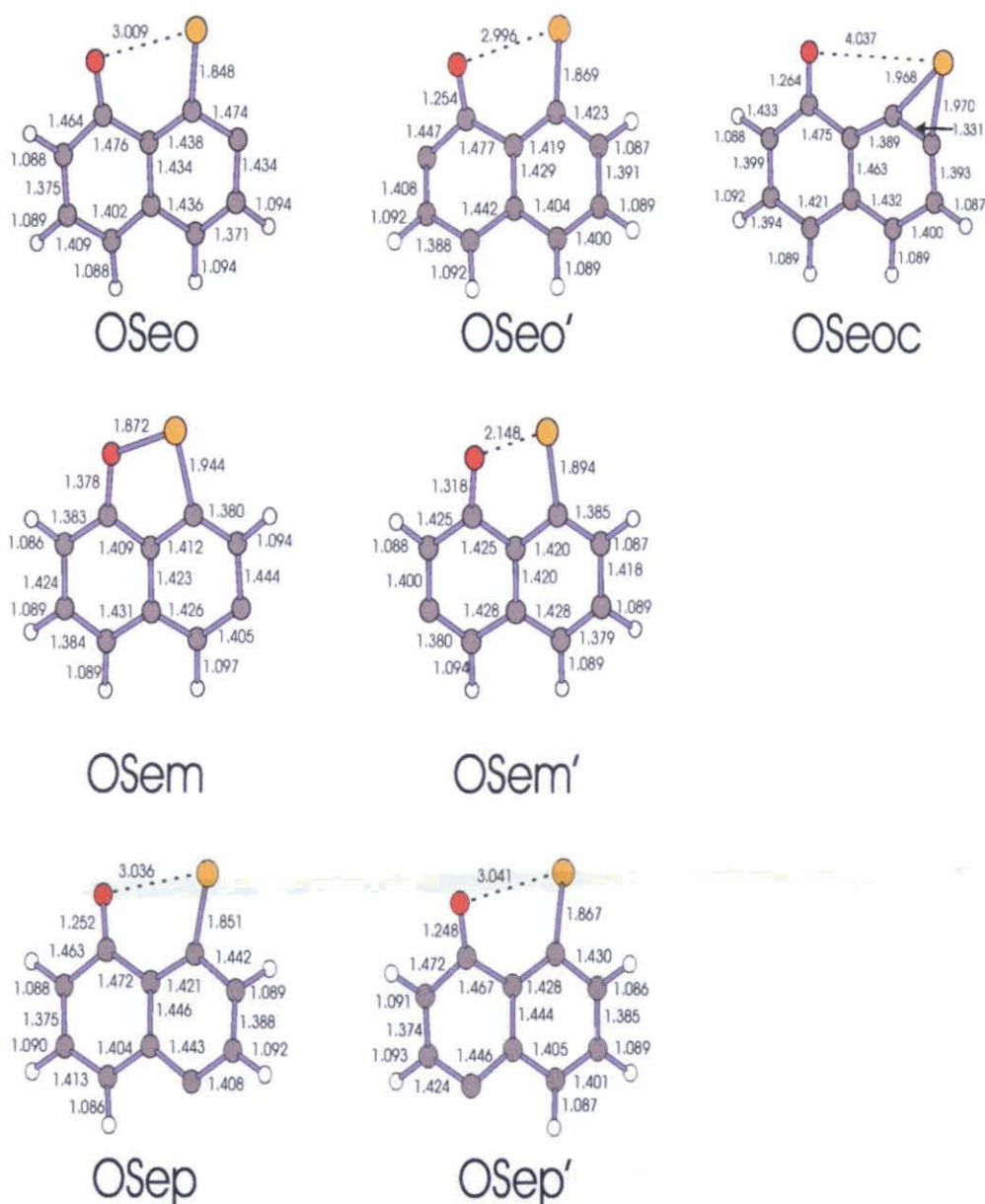


Figura 7.4: Estructuras X=O, Y=Se.

pero aumenta de forma importante así como la electronegatividad de X e Y disminuye. Sin embargo, así como concierne a la acidez del sistema, este peso no es insignificante para estructuras **d-f** en realidad, ya que contribuye claramente a volver las posiciones *orto* más ácidas.

En cuanto a la acidez deberíamos destacar varios puntos:

a) Como se esperaba, todas las estructuras son ácidos más débiles en fase gas que **OO**, debido a la alta electronegatividad del átomo de Oxígeno. Aun así, de forma no esperada, **TeTe** es un ácido más fuerte que **SeSe**, siendo este ligeramente más fuerte que **SS** (ver tablas 7.1,7.2,7.3).

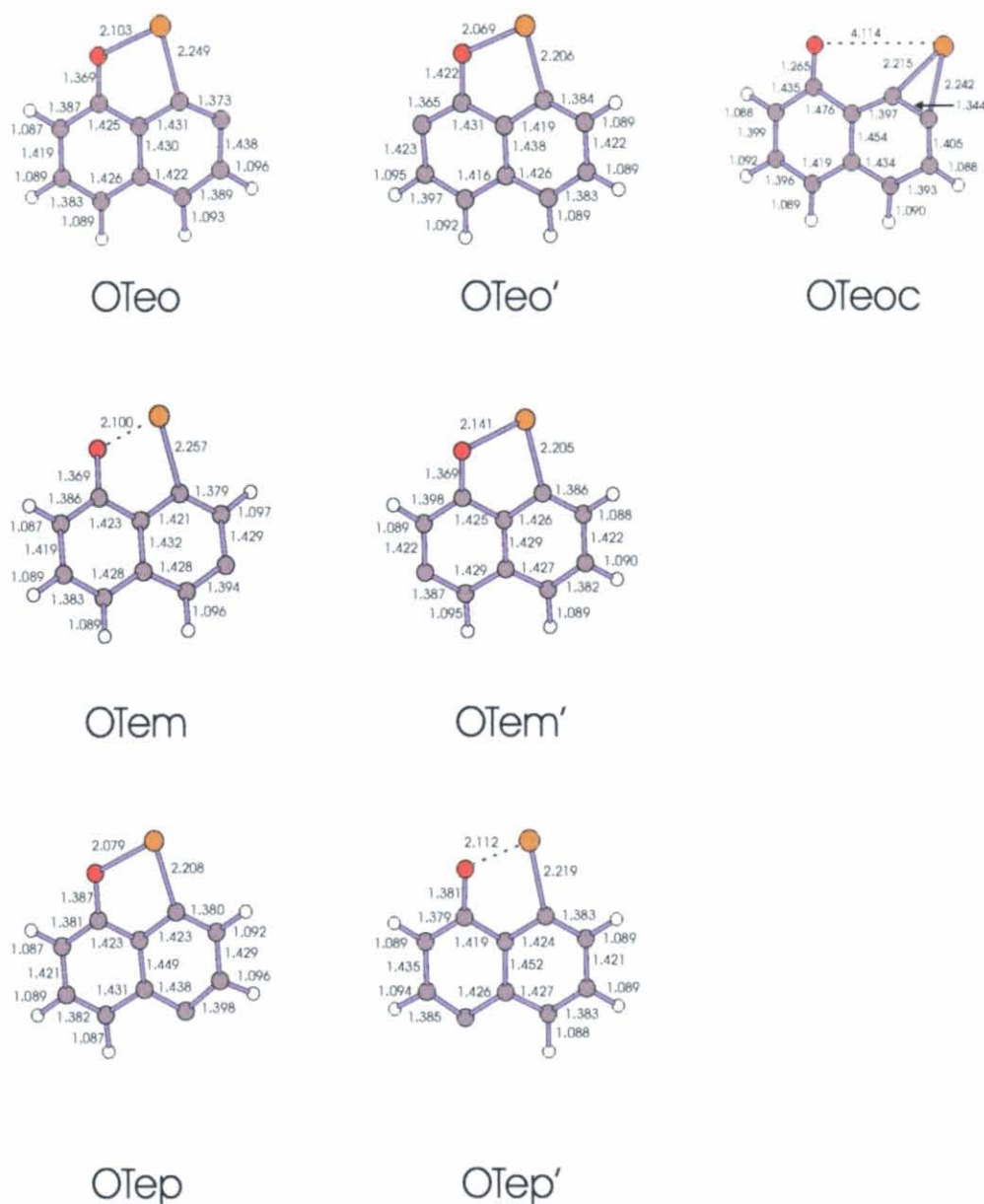


Figura 7.5: Estructuras X=O, Y=Te.

b) Los valores de las tablas (7.1,7.2,7.3) nos muestran que para el **SSe** el grupo C - H *orto* con respecto al átomo de Selenio es ligeramente más ácido que el que es *orto* con respecto al Azufre. Contrariamente, para **SeTe** la posición más ácida es el grupo *orto* C-H con respecto al átomo Calcógeno más electronegativo, mientras que para el derivado de Azufre **STe**, **STeo** y **STeo'** están prácticamente degenerados.

c) En todos los casos, la deprotonación debilita el enlace calcógeno. Su longitud de enlace aumenta y las correspondientes frecuencias de tensión aparecen sistemáticamente desplazadas al rojo (ver tabla 7.11). Sin embargo,

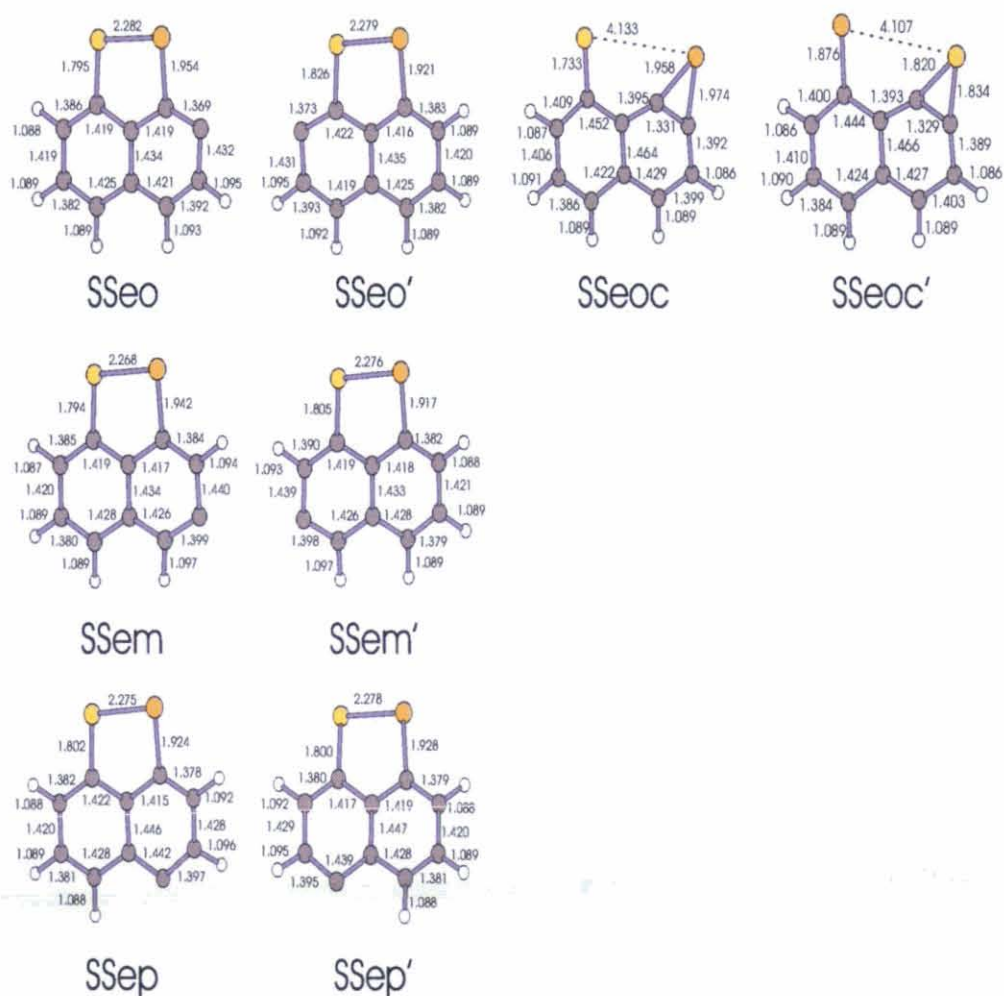
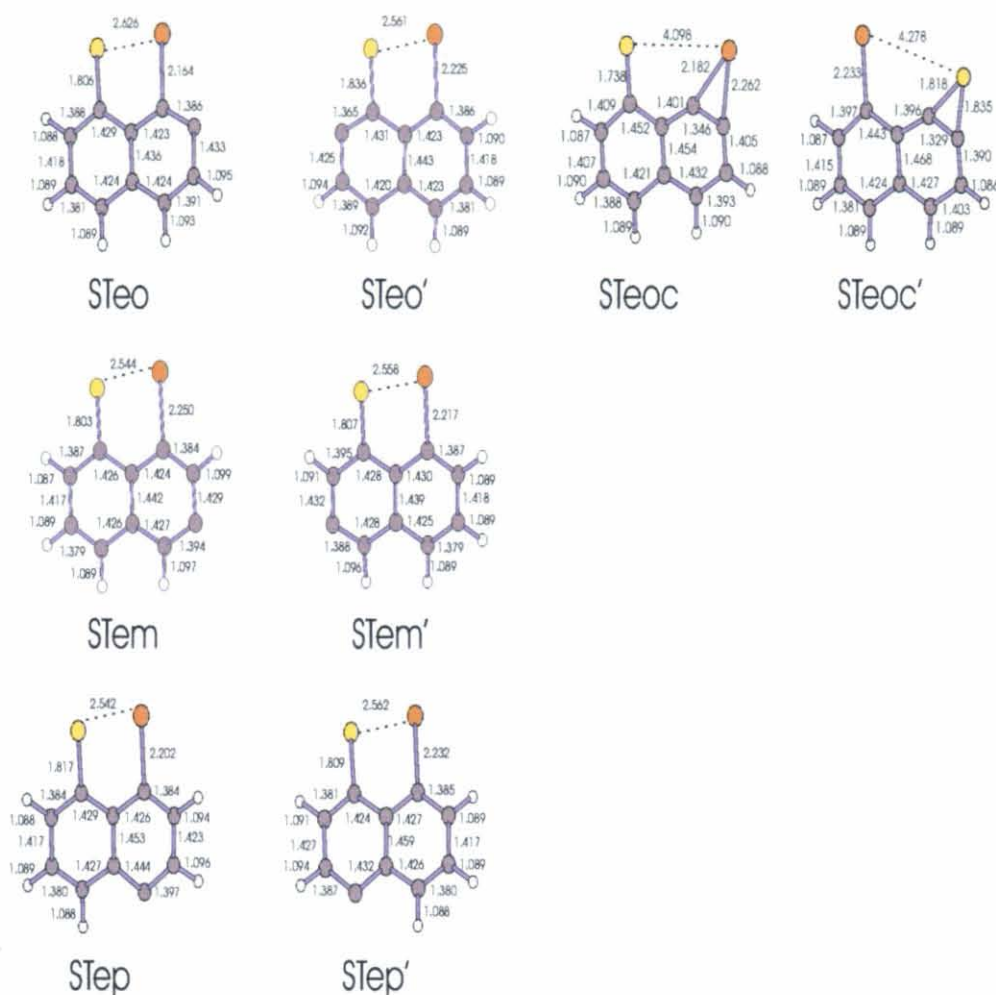


Figura 7.6: Estructuras X=S, Y=Se.

este efecto es diferente cuantitativamente dependiendo de la naturaleza de los heteroátomos involucrados y de las posición a la que lleva la deprotonación. Para compuestos que contienen Oxígeno la deprotonación en *orto* y *para* es seguida por una ruptura del enlace X-Y que no es observada para los compuestos que no contienen Oxígeno. De forma similar, la deprotonación en *meta* de derivados que contienen Oxígeno no lleva a una ruptura X-Y.

d) Como una consecuencia directa de la ruptura mencionada del enlace X-Y, los compuestos que contienen Oxígeno, **OS**, **OSe** y **OTe**, llevan a una ciclación espontánea, en la cual se forma un anillo de tres miembros CYC. La alta estabilidad de los correspondientes aniones, **OSoc**, **OSeoc** y **OTeoc** se refleja en una mayor acidez intrínseca de los derivados que contienen Oxígeno. Aunque para los componentes que no contienen Oxígeno se han encontrado estructuras similares que son mínimos en la superficie de energía potencial, caen por encima de la energía de los correspondientes isómeros no cíclicos.

Los puntos a) y b) pueden entenderse si se consideran los cambios induci-

Figura 7.7: Estructuras $X=S$, $Y=Te$.

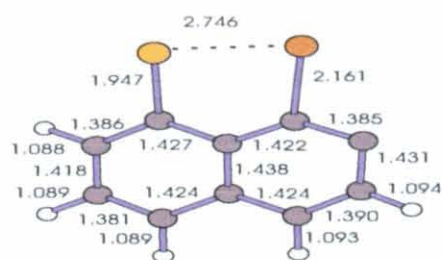
dos en el proceso de deprotonación en la estructura de la molécula. Como se podría anticipar, en general los enlaces en el anión formados por deprotonación son más débiles que en el sistema neutro. Desde un punto de vista más cuantitativo estos cambios dependen de la naturaleza de los heteroátomos, y así no son uniformes a través de la familia de los componentes bajo consideración. Concentrando nuestra atención en la estructura de anillo de cinco miembros que contienen el enlace XY , nos podemos centrar en las longitudes de enlace para $C-X$, $C-Y$ y $X-Y$ de los componentes neutros y los aniones XYo y XYo' , recogidas en la tabla (7.9). Se puede observar que, con muy pocas excepciones que serán comentadas más tarde, todos los enlaces son más largos y débiles yendo de las especies neutras a ambas especies deprotonadas. Consecuentemente con las estructuras resonantes del esquema 7.11 el alargamiento del enlace $C-X$ (o $C-Y$) es mayor cuando este enlace es *orto* respecto al Carbono deprotonado. Sólomente cuando el heteroátomo es Teluro se observa un acortamiento sistemático del enlace $C-Te$.

Enlace	C-X			C-Y		
Sistema	XY	XYo	XYo'	XY	XYo	XYo'
SS	1.779	1.832 (.053)		1.779	1.791 (.012)	
SeSe	1.911	1.942 (.031)		1.911	1.924 (.013)	
TeTe	2.227	2.152 (-.075)		2.227	2.263 (.036)	
SSe	1.782	1.795 (.013)	1.826 (.044)	1.908	1.954 (.046)	1.921 (.013)
STe	1.791	1.806 (.015)	1.836 (.045)	2.204	2.164 (-.040)	2.225 (.021)
SeTe	1.927	1.947 (.020)	1.974 (.047)	2.210	2.161 (-.049)	2.232 (.022)

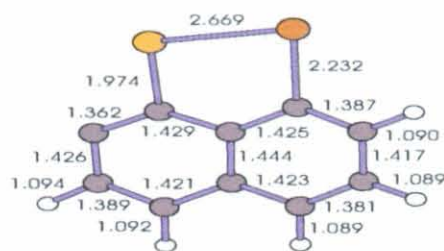
Cuadro 7.8: Distancia de enlace (Å) para los naftalenos con puente calcógeno que no contienen oxígeno y sus aniones, obtenidos por deprotonación de los grupos *orto* C-H. Los valores entre paréntesis son los cambios en la longitud de enlace, en Å, con respecto al componente neutro.

Enlace	X-Y		
Sistema	XY	XYo	XYo'
SS	2.133	2.152 (.019)	
SeSe	2.371	2.411 (.040)	
TeTe	2.927	3.141 (.214)	
SSe	2.258	2.282 (.024)	2.279 (.021)
STe	2.589	2.626 (.097)	2.561 (.032)
SeTe	2.649	2.746 (.097)	2.669 (.020)

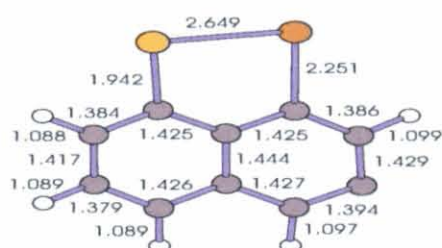
Cuadro 7.9: Distancia de enlace (Å) para los naftalenos con puente calcógeno que no contienen oxígeno y sus aniones, obtenidos por deprotonación de los grupos *orto* C-H. Los valores entre paréntesis son los cambios en la longitud de enlace, en Å, con respecto al componente neutro. Continuación.



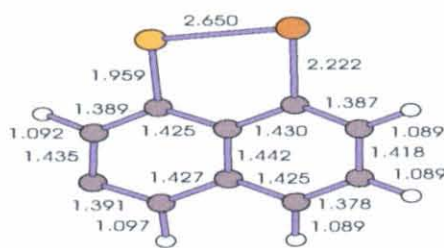
SeTeo



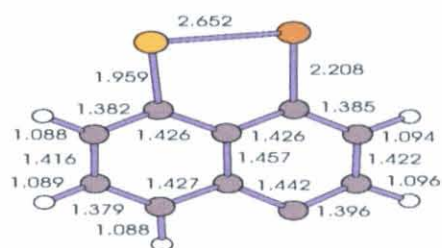
SeTeo'



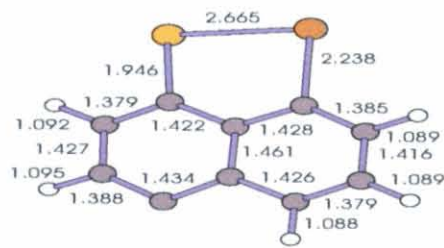
SeTep



SeTep'



SeTem



SeTem'

Figura 7.8: Estructuras X=Se, Y=Te.

Vamos a discutir los casos en los cuales X es igual a Y para explicar el punto a). El primero hecho llamativo de la tabla 7.9 es que el alargamiento del enlace *orto* C - S hacia el carbono deprotonado para **SS** es el doble que el observado para el enlace C - Se en **SeSe**. Así, teniendo en cuenta que el enlace C - S es mayor que el enlace C - Se uno esperaría la desestabilización de **SS** tras la deprotonación mucho mayor que la de **SeSe**. Sin embargo, un segundo efecto contrarresta esto parcialmente ya que en **SS** el debilitamiento del enlace S - S tras la deprotonación, es menor que el debilitamiento del enlace Se - Se en el derivado **SeSe**. Un análisis NBO muestra que este debilitamiento es

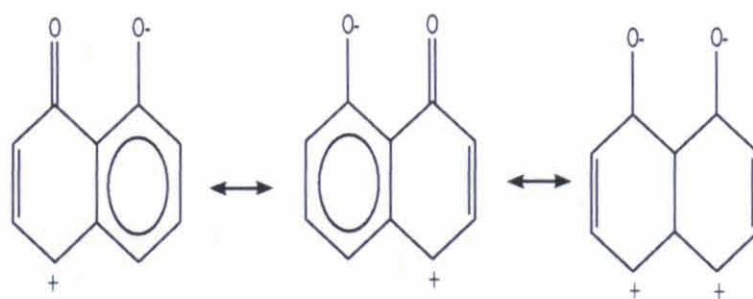


Figura 7.9: Formas zwiteriónicas.

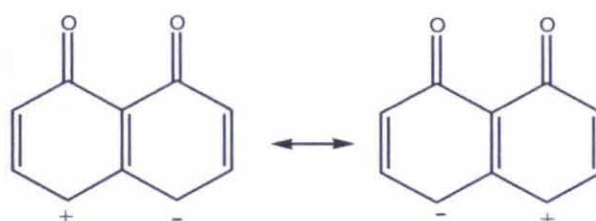


Figura 7.10: Estructuras resonantes.

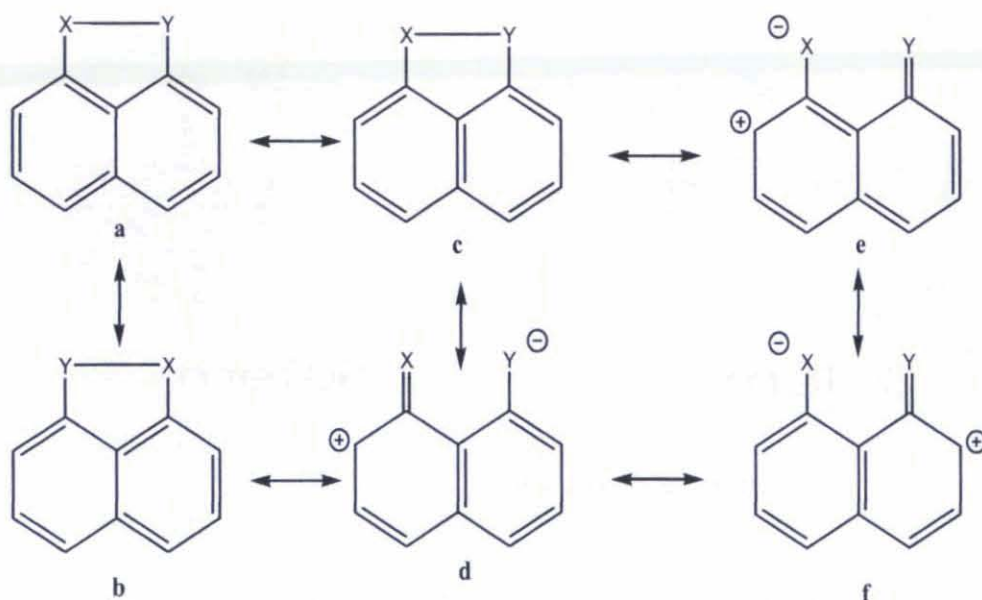


Figura 7.11: Estructuras resonantes.

debido a la interacción electrón donadora de los pares solitarios del carbono 2 formados tras la deprotonación del orbital antienlazante σ_{XY}^* (ver tabla 7.5). Más importante es que este efecto es cuantitativamente más grande cuanto menor es la electronegatividad de los átomos calcógenos, y así es mayor para

los derivados de Selenio que para los derivados de Azufre (ver tabla 7.5). Nuestros resultados indican, sin embargo, que el debilitamiento del enlace C - S domina y así **SS** es un ácido ligeramente más débil que **SeSe**. Yendo de **SeSe** a **TeTe** se observa un efecto debilitante mayor en el enlace X - Y como se refleja en una energía de interacción orbitalica de segundo orden $LP(C2) \rightarrow \sigma_{XY}^*$ mayor (ver tabla 7.5). El fuerte debilitamiento del enlace Te - Te implica una disminución en la densidad de carga en esta región de enlace que se acumula en el enlace C - Te. Consecuentemente, un análisis NBO muestra que la contribución de los orbitales de Te al orbital molecular enlazante C - Te aumenta significativamente con la deprotonación. De acuerdo a esto, el enlace C - Te *orto* con respecto al carbono deprotonado se refuerza y acorta (ver tabla 7.9). Este refuerzo sobrepasa el debilitamiento del enlace X - Y y, como consecuencia de que **TeTeo** es más estable, en términos relativos, que **SeSeo** y **TeTe** llega a ser el ácido más fuerte de los tres compuestos estudiados. Por otra parte, el Teluro tiene una electronegatividad mucho menor que el Selenio y el Azufre. De acuerdo a esto, el átomo de Teluro *orto* respecto al carbono deprotonado soporta una carga bastante positiva (+0.35) que interactúa atractivamente con la carga negativa concentrada en el carbono deprotonado. Esto se refleja en la inclinación del enlace C - Te hacia la posición deprotonada (ver figura 7.2).

Argumentos similares nos pueden ayudar a entender el punto b. Consideremos primero la pareja **SSe** y **STe**. Para la primera los cambios observados en el enlace X-Y en la deprotonación son más o menos independientes de la posición donde se da esta. Por tanto, la estabilidad relativa de las especies **SSeo** y **SSeo'** está gobernada por el debilitamiento del enlace C-S. Esto favorece claramente el isómero **SSeo**, donde, como fue mencionado, este efecto debilitante es mucho menor. A la inversa, para **STe** los efectos en el enlace X-Y no son en absoluto similares en ambas especies deprotonadas *orto*. De hecho en este caso tenemos dos efectos opuestos, el debilitamiento del enlace C-S que favorece el isómero **STeo** y el debilitamiento del enlace X-Y y el concomitante refuerzo del enlace C - Te, que favorece la estructura **STeo'**. De acuerdo a nuestras estimaciones ambos efectos son cuantitativamente similares y ambos aniones están muy próximos en energía. En el caso de **SeTe** el debilitamiento del enlace **SeTe** y el refuerzo del enlace C - Te dominan sobre el debilitamiento del enlace C - Se y por consiguiente el anión **SeTeo'** es el más estable.

7.2. Efectos de la deprotonación en el enlace calcógeno-calcógeno.

Como hemos mencionado, la deprotonación afecta de forma significativa a los enlaces del sistemas, estos efectos son diferentes para compuestos que contienen o no Oxígeno. Esto significa claramente que los cambios en la distribución electrónica, y en las características de los orbitales moleculares,

Sistema	E	D_0	
HO-SeH	-2476.28845	HO-SeH \rightarrow HO + SeH	HS-SeH \rightarrow HS+ SeH
HS-SeH	-2798.92068		
SeH	-2400.54189	269.4	241.0

Cuadro 7.10: Energías totales G2 (E, hartrees) y energías de disociación (D_0 , kJ mol^{-1}) de HO-SeH y HS-SeH. Las energías de OH y SH han sido tomadas de L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 1991, 94, 7221

Neutro	ν_{XY}	Anión	ν_{XY}
OO	250	OOp	251
SS	507	SSo	437
SeSe	295	SeSeo	270
TeTe	195	TeTeo	87
OS	715	OSoc	168
OSe	670	OSeoc	124
OTe	648	OTeoc	103
SSe	426	SSeo	405
STe	356	STeo	323
SeTe	228	SeTeo'	213

Cuadro 7.11: Frecuencias de tensión X-Y (ν_{XY} , cm^{-1}) para derivados naftalenos con puente 1,8 calcógeno y sus formas deprotonadas más estables.

deberían ser marcadamente diferentes para ambos grupos de compuestos. Para analizar estas diferencias consideraremos **OSe** y **SSe** como sistemas modelos válidos para ilustrar estas dos situaciones. En las figuras 7.12 y 7.13 mostramos los orbitales HOMO y LUMO de los correspondientes compuestos neutros y los orbitales HOMO, HOMO -1 y LUMO de los aniones formados en la deprotonación de los grupos CH *orto* y *meta*. Para ambos, **OSe** y **SSe**, el HOMO es un orbital π , mientras que el LUMO es un orbital σ antienlazante X-Y. Como se esperaba de la diferente electronegatividad del oxígeno y el Selenio, en **OSe** el peso de los orbitales atómicos del Selenio en el LUMO es mayor que el de los orbitales atómicos del Oxígeno por ortogonalidad con los correspondientes orbitales enlazantes ocupados, donde estos pesos son contrarios. En **SSe**, donde las electronegatividades del Azufre y del Selenio son más similares, los pesos de los correspondientes orbitales atómicos en el LUMO son más parecidos. Es también aparente que, aunque los orbitales de los dos compuestos neutros son bastante similares, no es el caso para los correspondientes aniones. Como se ilustra en las figuras **OSe** y **SSe** el LUMO de **SSeo** es más o menos idéntico al del compuesto neutro, **SSe**, del cual deriva, pero su HOMO es diferente. Realmente el orbital HOMO -1 del anión es el que se asemeja al HOMO del neutro. Es evidente que tras la deprotonación todos los orbitales moleculares ocupados se desplazan hacia energías menos negativas, pero este desplazamiento es particularmente grande para el orbital molecular enlazante C-H del grupo que pierde el protón, porque se convierte en un par solitario no enlazante tras la deprotonación. Como consecuencia de este gran desplazamiento, este orbital se convierte, en el anión, en el HOMO, favoreciendo la existencia de una interacción electrón donadora hacia el orbital antienlazante σ_{XY}^* (LUMO) (ver tabla 7.5). Se puede observar también que una interacción similar entre el par solitario del carbono 2 y el orbital antienlazante σ_{XY}^* se da para los otros dos aniones **STeo** y **SeTeo** (ver tabla 7.5) aunque la energía de interacción orbital de segundo orden es mayor.

Cambios similares deberían esperarse cuando **OSe** es deprotonado, en el sentido de que también en este caso el orbital enlazante C - H debería convertirse en un par solitario del Carbono, y debería esperarse que este orbital fuera el HOMO en el anión. Sin embargo en este caso, debido al hecho de que, como se mencionó, el LUMO está fuertemente polarizado hacia el átomo Selenio, el resultante par solitario de Carbono se combina con el LUMO para dar el HOMO -1 (combinación en fase) y el HOMO (combinación fuera de fase) del anión. De forma simultánea, el HOMO del neutro pierde carácter enlazante tras la deprotonación y se convierte en el LUMO del anión. En resumen, en los derivados que contienen Oxígeno, el LUMO, por interacción con el par solitario de Carbono 2 formado tras la deprotonación produce dos orbitales ocupados con un fuerte carácter antienlazante X-Y, resultando en la ruptura del enlace X-Y. Como hemos discutido anteriormente, la formación del anión **SSeo** lleva a un enlace dativo débil del par solitario del carbono que se deprotona en un orbital antienlazante σ_{XY}^* . Sin embargo, cuando **OSe** se

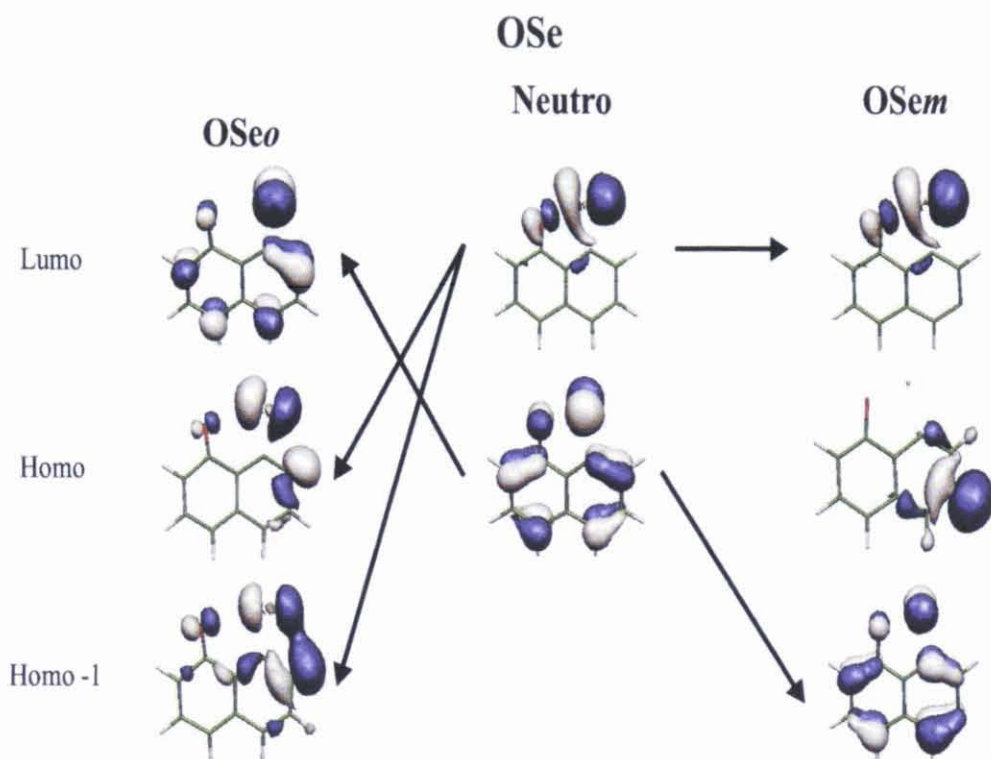


Figura 7.12: Representación esquemática de la evolución del HOMO y el LUMO de los derivados **OSe** después de deprotonación *orto* y *meta*

deprotona para llegar a **OSeo** esta interacción es tan fuerte que se forma un nuevo enlace Se - C, y la estructura **OSeo** colapsa a la **OSeoc**. Un análisis NBO muestra que el segundo enlace C - Y así formado tiene características enlazantes, en todos los casos, bastante similares a los existentes en el enlace C - Y (ver tabla 7.5).

Por el contrario, como hemos mencionado anteriormente, la deprotonación *meta* no lleva a la ruptura del enlace X - Y. De hecho, los cambios orbitálicos observados yendo de **OSe** a **OSem** son similares a los descritos anteriormente al ir de **SSe** a **SSeo**. El LUMO del anión correspondiente es más o menos idéntico al LUMO del sistema neutro y su HOMO es el par solitario del Carbono, que ahora no puede interactuar con el LUMO. Consecuentemente, el análisis NBO no muestra ninguna interacción estabilizante entre el par solitario del carbono 3 y el orbital antienlazante σ_{XY}^* .

Queda por contestar una pregunta: ¿Por qué solamente los compuestos que contienen Oxígeno llevan a efectos de ciclación tras la deprotonación, mientras este proceso no es favorable para el resto de compuestos? El proceso de ciclación involucra un paso endotérmico, la ruptura del enlace X-Y y dos pasos exotérmicos, el cambio de un enlace simple C-X a uno doble C=X y la formación de un enlace adicional C-Y para completar el ciclo de tres miembros CYC. Por tanto, solamente si la energía liberada en los dos últimos

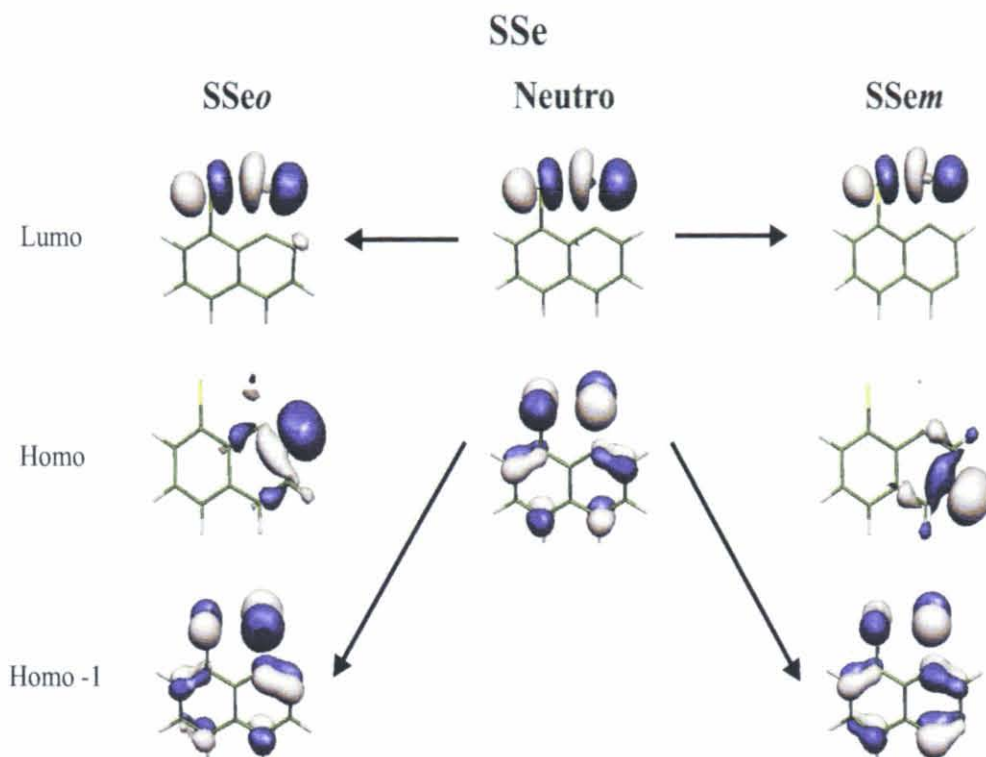


Figura 7.13: Representación esquemática de la evolución del HOMO y el LUMO de los derivados **SSe** después de deprotonación *orto* y *meta*

procesos es mayor que la necesitada para romper el enlace X-Y, la ciclación sería termodinámicamente posible. Para investigar estas cuestiones hemos elegido otra vez **OSe** y **SSe** como modelos razonables de las dos situaciones.

Para estimar la energía requerida en la ruptura del enlace X-Y hemos estimado, a nivel G2, la energía de disociación de los correspondientes dihidruros HX-YH (X=O,S; Y=Se) en los dos bloques XH e YH. Los resultados que se muestran en la tabla 7.10 indican que, como era esperado, la energía requerida para romper un enlace S-O es mayor que la que se necesita para romper un enlace S-Se, aunque la diferencia no es muy grande.

Para estimar cuánta energía se gana cuando un enlace simple C-O (o C-S) pasa a ser doble, C=O (o C=S), hemos estimado la correspondiente energía de enlace, a nivel G2, como sigue:

La energía de un doble enlace C=X (X=O,S) se estimó (ver tabla ??) como:

$$AE(H_2C = X) - 2AE(CH)X = O, S \quad (7.1)$$

donde $AE(H_2C = X)$ es la energía de atomización del formaldehído (X=O) o tioformaldehído (X=S) y $AE(CH)$ es la energía de atomización de CH.

De forma similar la energía de un enlace simple C-X (X=O,S) fue estimada (ver tabla ??):

$$AE(H_3C - XH) - 3AE(CH) - AE(XH)X = O, S \quad (7.2)$$

donde $AE(H_3C - XH)$ es la energía de atomización del metanol ($X=O$) o tiometanol ($X=S$), $AE(CH)$ es la energía de atomización de CH y $AE(XH)$ es la energía de atomización de XH ($X=O, S$).

Estas estimaciones muestran que yendo de un enlace simple C-O a un enlace doble C=O hay una ganancia de energía de $247.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, mientras que yendo de C-S a C=S la energía ganada es solamente $119.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Finalmente, hemos tomado la mitad de la energía de la reacción:



como una estimación razonable de la energía del enlace CS del anillo adicional de tres miembros formado en el anión. El valor obtenido a nivel G2, 55.3 kJ mol^{-1} puede ser tomado como una estimación razonable para la energía de un enlace C-Se en este anillo de tres miembros.

Usando los valores anteriores es evidente que la ciclación de la forma deprotonada *orto* de OSe, a pesar del hecho de que romper el enlace O-Se requiere más energía que la ruptura del enlace S-Se en SSe, es un proceso exotérmico responsable esencialmente de la gran estabilidad del grupo carbonilo. De forma contraria, la ciclación de la forma deprotonada *orto* de SSe es endotérmica, ya que la menor estabilidad del grupo tiocarbonilo no es suficiente para equiparar la energía requerida para romper el enlace S-Se.

7.3. Conclusiones.

La existencia de un enlace calcógeno-calcógeno en los derivados de naftaleno con puente calcógeno juega un papel crucial en lo concerniente a la acidez intrínseca. Para el OO, donde este enlace no existe, el grupo C - H *para* es el sitio más ácido, mientras que para el resto de los componentes, la deprotonación de los grupos CH *orto* son los procesos más favorables. Debido a su carácter dicetónico, OO se estima como un ácido mucho más fuerte que el naftaleno ($\Delta H_{aci}^0 = 1651 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$) [42] y similar a los derivados dicetónicos como la 1,4 naftoquinona ($1641 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$) [42].

La deprotonación de los anillos aromáticos tiene un efecto fuerte en la fuerza de los enlaces del anillo de cinco miembros. Estos efectos dependen de la naturaleza de los heteroátomos que forman el puente X - Y y modula la acidez de la molécula. También es importante que cuando uno de los heteroátomos es Oxígeno, la deprotonación *orto* y *para* lleva a una ruptura del puente X - Y. Esta ruptura favorece la formación de un anillo CYC ($Y=S, Se, Te$) de tres miembros, que aumenta la estabilidad del anión y, de esta forma, aumenta la acidez de estos compuestos. Hemos mostrado que mientras

este proceso de ciclación es energéticamente favorable para compuestos que contienen Oxígeno, no lo es para el resto de derivados.

Capítulo 8

Caracterización de enlaces de hidrógeno intramoleculares y otras interacciones intramoleculares débiles basándonos en la topología de la densidad de carga.

8.1. Introducción.

En el presente capítulo estudiaremos la topología de la densidad de carga en el marco de la teoría *átomos en moléculas* (AIM)[3] para ver qué información útil podemos obtener sobre la estabilidad de las interacciones intramoleculares.

Algunos trabajos previos reportados en la literatura[44, 9, 10, 45, 46, 47, 48] indican que, como también se había encontrado para enlaces de hidrógeno intermoleculares[49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 23, 57, 58], esta teoría puede aportar nuevos conocimientos en los enlaces de hidrógeno intramoleculares. De hecho, hay, aparentemente, una correlación entre la fuerza del enlace de hidrógeno intramolecular y la densidad de carga en el correspondiente punto crítico de enlace[9, 10, 55]. Sin embargo, una de las características más importantes asociadas con los enlaces de hidrógeno intramoleculares y con las interacciones calcógeno-calcógeno en los compuestos que estamos estudiando es que producen una ciclación del sistema, por lo tanto la topología de la densidad de carga de las especies que tienen un enlace de hidrógeno intramolecular o una interacción calcógeno-calcógeno están caracterizados por la existencia de un punto crítico de anillo. La cuestión que nos hacemos entonces es si la densidad de carga en estos puntos críticos de anillo puede proporcionar alguna información cuantitativa fiable de la fuerza de

los enlaces de hidrógeno intramoleculares o de las interacciones calcógeno-calcógeno. Además, entre los β calcogenovinilaldehídos, los casos particulares en los que X es distinto a Y ofrecen la posibilidad de investigar dos tipos diferentes de enlaces de hidrógeno intramoleculares, $X - H \cdots Y$ e $Y - H \cdots X$, además de dos tipos diferentes de interacciones calcógeno-calcógeno, $H - X \cdots Y$ y $X \cdots Y - H$.

Por otra parte, es posible cambiar de un enlace de hidrógeno intramolecular $X - H \cdots Y$ a una interacción calcógeno-calcógeno $H - X \cdots Y$ por una simple rotación interna del grupo $X - H$. Por lo tanto, otro punto importante, que comentaremos a lo largo de este capítulo, es si las características en el punto crítico de enlace reflejan también la estabilidad relativa de los conformeros que presentan una interacción intramolecular de una naturaleza bastante diferente, esto es, enlaces de hidrógeno intramoleculares frente a interacciones calcógeno-calcógeno.

8.2. Resultados.

Siguiendo la sistemática de la tesis, los diferentes compuestos estudiados se identificarán nombrando a los dos átomos calcógeno **XY**, donde X designará al más electronegativo. Para distinguir los distintos tautómeros, estabilizados por un enlace de hidrógeno intramolecular o por interacciones calcógeno-calcógeno, añadiremos al nombre *hb* y *c* respectivamente. Para los casos en los que X es distinto de Y, hay dos tautómeros diferentes con enlace de hidrógeno intramolecular y otros dos con interacción calcógeno-calcógeno, y para diferenciarlos, el acrónimo *hb* o *c* se asociará al calcógeno enlazado al átomo de hidrógeno (ver figura 8.1).

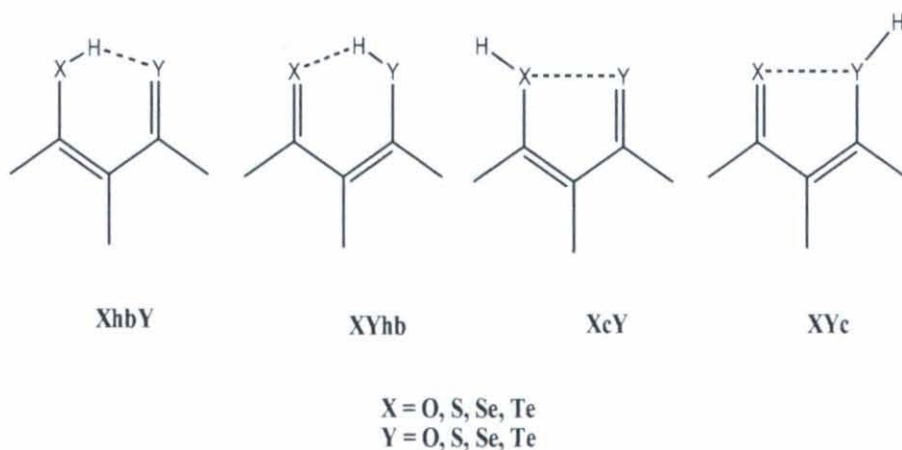


Figura 8.1: Tautómeros posibles.

Las energías totales de los diferentes conformeros, junto con los correspondientes ZPE y las distancias calcógeno-calcógeno están recogidos en la

tabla 8.1.

No es posible medir de una forma no ambigua la energía de un enlace de hidrógeno intramolecular, sin embargo, como hemos visto en los capítulos anteriores, es posible estimar su estabilidad, en términos relativos, a través del uso de apropiadas reacciones isodésmicas como las recogidas en la figura 8.2.

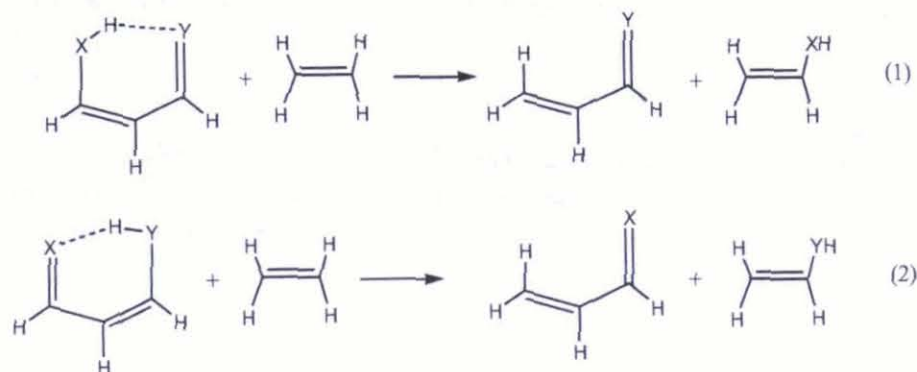


Figura 8.2: Reacciones isodésmicas utilizadas para estimar la estabilidad de los enlaces de hidrógeno intramoleculares.

La fuerza relativa de las interacciones intramoleculares calcógeno-calcógeno pueden ser también estimada por medio de reacciones isodésmicas similares, pero involucrando los conformeros apropiados recogidos en la figura 8.3.

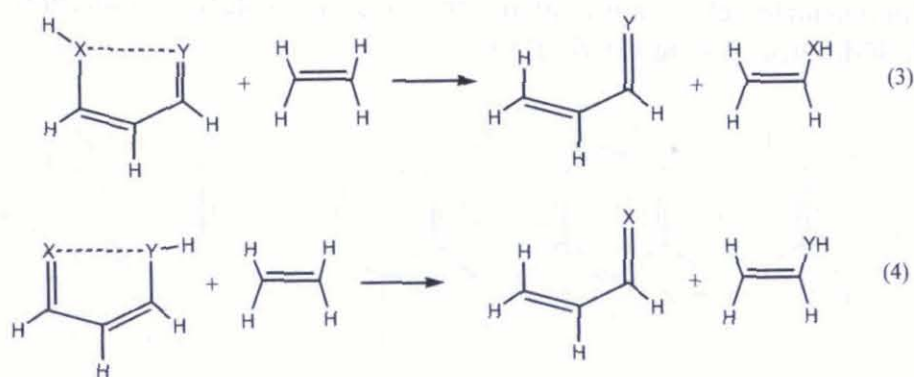


Figura 8.3: Reacciones isodésmicas utilizadas para estimar la estabilidad de las interacciones intramoleculares calcógeno-calcógeno.

Las entalpías de estas reacciones están recogidas en la quinta columna de la tabla 8.1, mientras en la sexta columna de esta tabla hemos incluido las densidades de carga de los correspondientes puntos críticos de anillo.

Como se ha discutido en capítulos anteriores, cuando X es igual a Y, la fuerza relativa de los enlaces de hidrógeno intramoleculares, medidos por la

Sistema	E	ZPE	R_{XY}	ΔH^0	ρ_{rcp}
OOhb	-267.25754	0.06769	2.570	50.7	0.01909
SShb	-913.17980	0.05958	3.386	27.4	0.01062
SeSehb	-4919.8326	0.05736	3.500	25.5	0.01056
TeTehb	-131.6373	0.05456	4.199	11.4	0.00650
OOc	-267.23728	0.06678	2.898	-0.15	0.00923
SSc	-913.17612	0.06008	3.145	18.8	0.01122
SeSec	-4919.8342	0.05854	3.177	26.6	0.01217
TeTec	-131.65588	0.05518	3.457	58.6	0.01188
OhbS	-590.22003	0.06515	2.964	57.3	0.01461
OhbSe	-2593.5485	0.06477	3.053	59.4	0.01482
OhbTe	-199.44964	0.06369	3.385	52.8	0.01177
OShb	-590.21655	0.06204	3.069	21.3	0.01197
ShbSe	-2916.5079	0.05927	3.457	30.7	0.01065
ShbTe	-522.4112	0.05819	3.790	29.7	0.00886
OSehb	-2593.5407	0.06076	3.208	13.3	0.01064
SSehb	-2916.5032	0.05830	3.498	19.6	0.00979
SehbTe	-2525.7365	0.05642	3.863	16.8	0.00845
OTehb	-199.44338	0.05792	3.440	6.2	0.00929
STehb	-522.40334	0.05599	3.873	4.5	0.00724
SeTehb	-2525.7324	0.05533	3.947	8.98	0.00708
OSc	-590.21364	0.06206	2.816	13.7	0.01351
OSec	-2593.5425	0.06085	2.773	17.7	0.01528
OTec	-199.45857	0.05911	2.546	43	0.02149
OcS	-590.19888	0.06490	3.168	2.4	0.00888
SSec	-2916.5055	0.05896	3.103	23.8	0.01260
STec	-522.42485	0.05691	2.976	58.4	0.01595
OcSe	-2593.5274	0.06495	3.225	3.7	0.00911
ScSe	-2916.5047	0.05995	3.219	20.4	0.01097
SeTec	-2525.7542	0.05619	3.042	64	0.01532
OcTe	-199.43237	0.06359	3.397	7.7	0.00909
ScTe	-522.40771	0.05854	3.541	19.7	0.00886
SecTe	-2525.7370	0.05694	3.526	25.8	0.00948

Cuadro 8.1: Energía total (E, hartrees), energía de punto cero (ZPE, hartrees), distancia calcógeno-calcógeno (R_{XY} , Å), estabilidad relativa de los enlaces de hidrógeno intramoleculares o de las interacciones calcógeno-calcógeno medidas por las entalpías de las reacciones (1)-(4) de las figuras 8.2 y 8.3 (ΔH^0 , kJ mol⁻¹), y densidad de carga en el punto crítico de anillo (ρ_{rcp} , e u.a.⁻³).

endotermicidad de la reacción (1) de la figura 8.2, decrece de forma constante del Oxígeno al Teluro (ver tabla 8.1). También es importante que se observa un decrecimiento asociado en la densidad de carga en el correspondiente punto crítico de anillo. De hecho, una buena correlación lineal entre ambas magnitudes se puede observar en la figura 8.4

También es interesante observar que existe una buena correlación lineal similar, de pendiente negativa (ver figura 8.5), que muestra que un incremento de la densidad en el punto crítico de anillo va acompañado del decrecimiento de la distancia calcógeno-calcógeno.

Consideremos ahora los enlaces de hidrógeno intramoleculares para los compuestos en los que X es distinto de Y. En la figura 8.6 tenemos representado la estabilidad relativa de los enlaces de hidrógeno moleculares medidos por la entalpía de las reacciones isodésmicas (1) y (2) recogidas en la figura 8.2 y la densidad de carga en el correspondiente punto crítico de anillo. Se puede ver que hay una dispersión significativa, aunque, en general, una fortaleza del enlace de hidrógeno intramolecular mayor se refleja en un valor mayor de la densidad de carga en el punto crítico de anillo. Se debe tener en cuenta sin embargo que los compuestos incluidos en esta figura 8.6 son bastante heterogéneos, incluyendo diferentes donadores de enlace de hidrógeno y diferentes aceptores. Si restringimos nuestro análisis a series homólogas de compuestos obtenemos correlaciones mucho mejores. Por ejemplo, si consideramos los sistemas en los que el oxígeno se comporta como un aceptor de enlace de hidrógeno (**OOhb**, **OShb**, **OSehb**, **OTehb**), la correlación lineal entre la fuerza relativa del enlace de hidrógeno intramolecular y la densidad de carga en el punto crítico de anillo es bastante buena. También se encuentran correlaciones similarmente buenas para los sistemas en los que el aceptor de enlace de hidrógeno es Azufre, Selenio o Teluro (ver figura 8.7). Como se encontró cuando $X = Y$, existen también buenas correlaciones lineales entre la densidad de carga en el punto crítico de anillo y la distancia calcógeno-calcógeno (ver figura 8.8).

La densidad de carga en el punto crítico de anillo también refleja bien la fuerza relativa de las interacciones calcógeno-calcógeno. De hecho, como se muestra en la figura 8.9, hay una buena relación lineal entre la entalpía de la reacción (3) de la figura 8.3 y la densidad de carga en el punto crítico de anillo, para los complejos en los que los grupos $C=O$, $C=S$, $C=Se$ y $C=Te$ se comportan como donadores electrónicos.

Como podemos ver en la figura 8.7 la densidad de carga en el punto crítico de anillo parece reflejar la diferente habilidad de generar enlace de hidrógeno un grupo dado con respecto a diferentes donadores de enlace de hidrógeno, sin embargo esto falla al tratar de reproducir la habilidad donadora de enlace de hidrógeno de un grupo dado con respecto a diferentes aceptores. Por ejemplo, si comparamos los valores de ρ_{rcp} con los valores de ΔH^0 para **OOhb**, **OhbS**, **OhbSe**, **OhbTe** donde el donador del enlace de hidrógeno es sistemáticamente un grupo OH, es aparente que no existe correlación entre ambas series de valores. De hecho, el valor mayor de ρ_{rcp} corresponde a **OOhb**

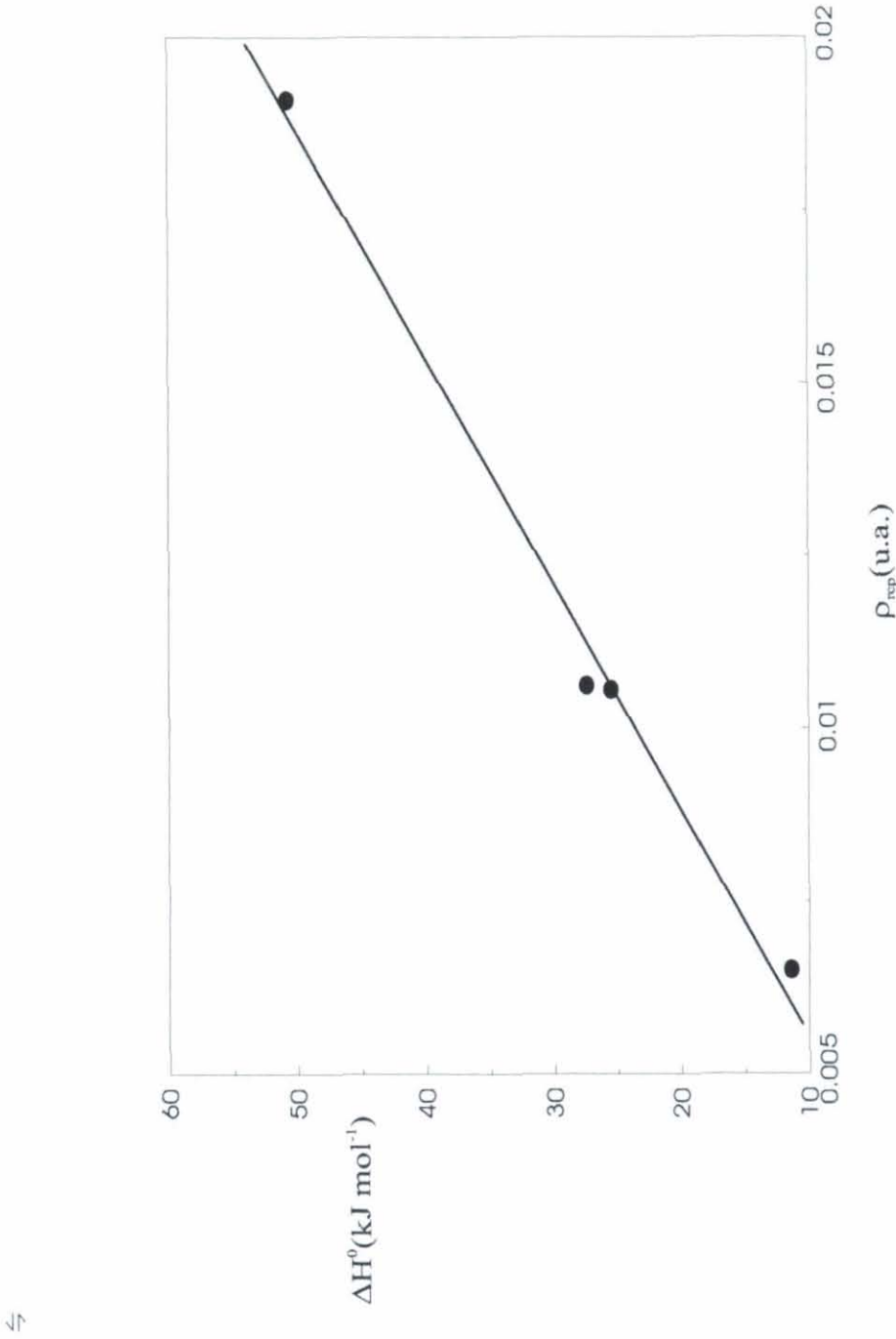
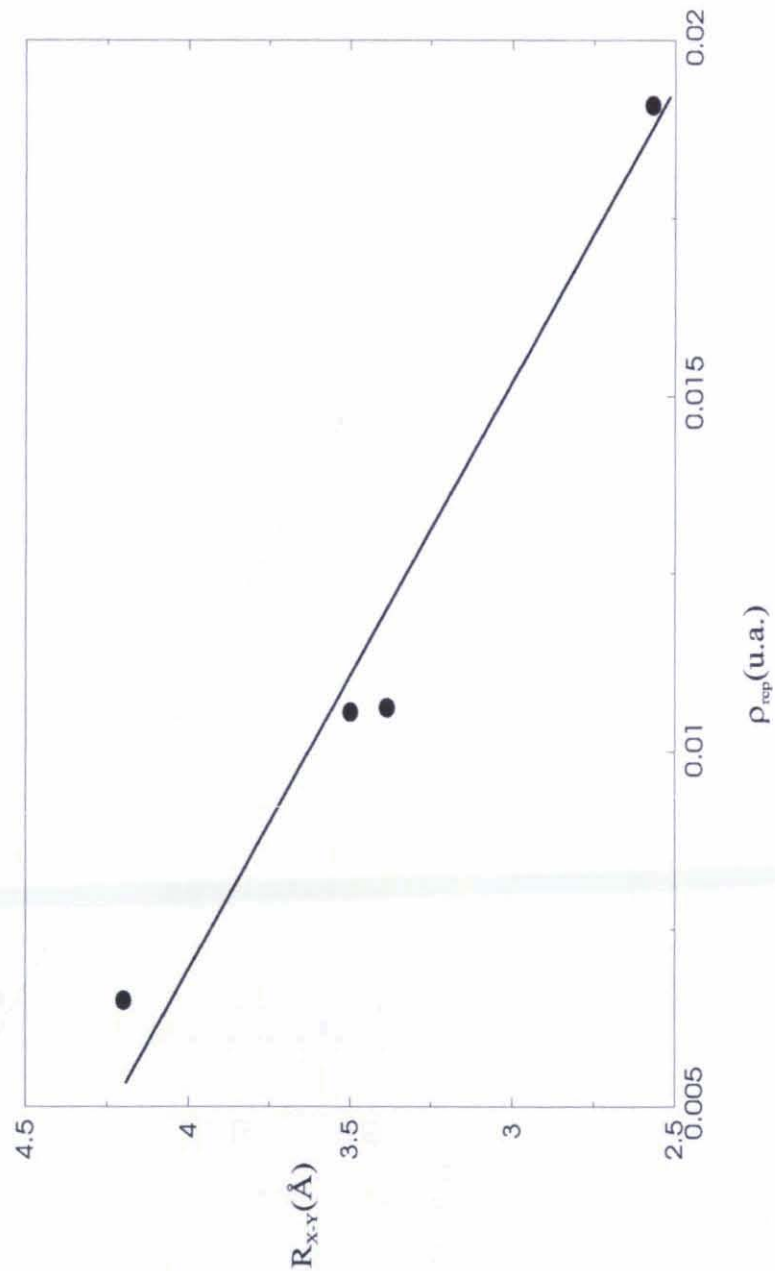


Figura 8.4: Correlación entre la fuerza del enlace de hidrógeno intramolecular, medido por la entalpía de reaccion (1) de la figura 8.2, y la densidad de carga en el punto crítico de anillo para β calcogenovinilaldehídos en los que X es igual a Y. Esta correlación lineal cumple la ecuación: $\Delta H^0 = 3061,415\rho_{\text{rcp}} - 7,050$ con $r=0.996$.

que es el compuesto que presenta el menor valor de ΔH^0 . De forma similar,



↕

Figura 8.5: Correlación entre la distancia calcógeno-calcógeno y la densidad de carga en el punto crítico de anillo para los β calcogenovinilaldehídos en los que X es igual a Y. Esta correlación lineal cumple la ecuación: $R_{XY} = -123,4811\rho_{rcp} + 717,940$ con $r=0.979$.

los valores de ρ_{rcp} para **OhbSe** y **OhbTe** siguen un orden opuesto a ΔH^0 . Es interesante observar, sin embargo, que hay todavía una buena relación

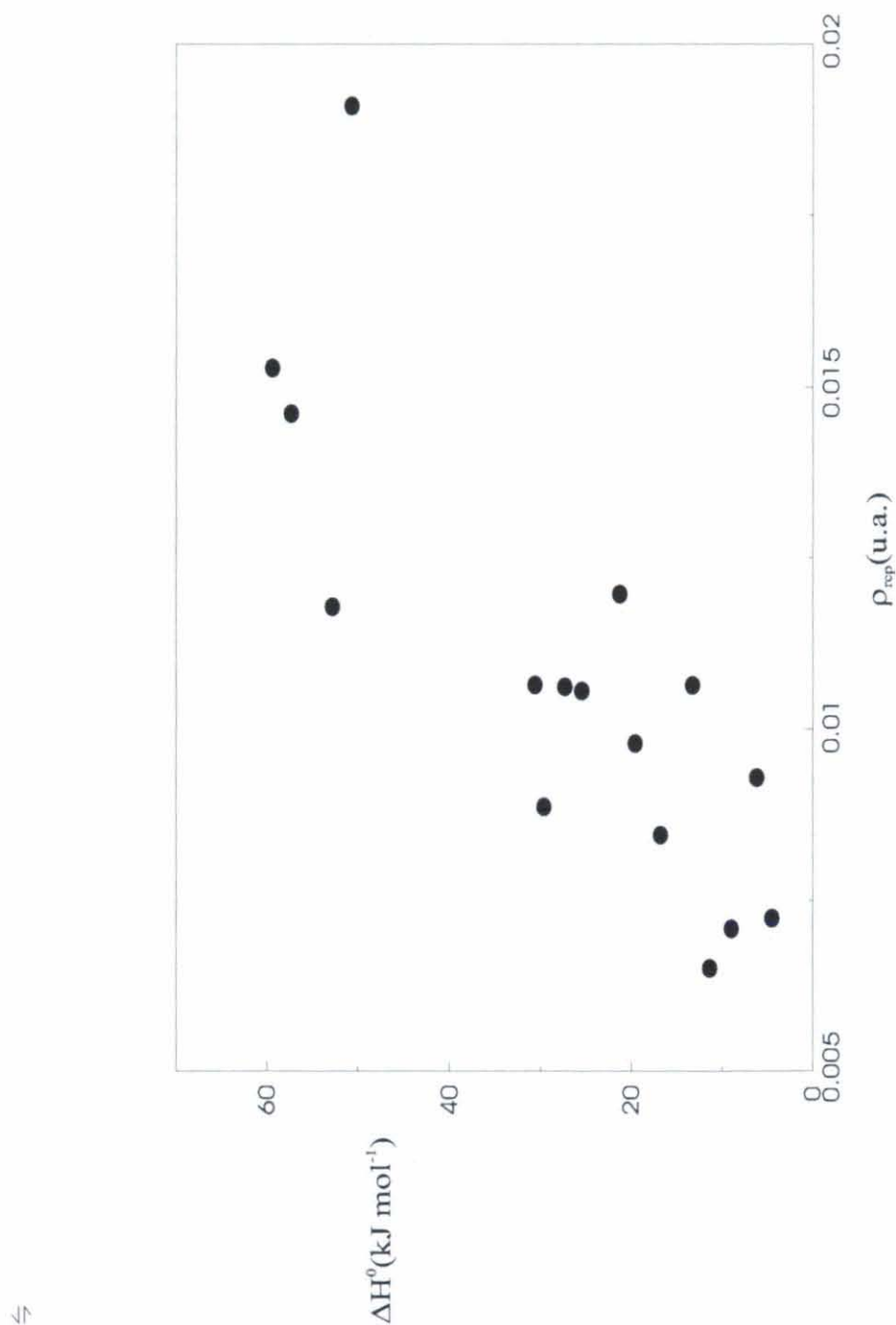


Figura 8.6: Fuerza del enlace de hidrógeno intramolecular medido por la entalpía de las reacciones (1) y (2) de la figura 8.2 y la densidad de carga en el punto crítico de enlace para β calcogenovinilaldehídos en los que X es distinto de Y.

entre la distancia calcógeno-calcógeno y la densidad de carga en el punto crítico de anillo. Esto parece indicar que esta densidad está correlacionada sistemáticamente con este parámetro geométrico, y solamente cuando la

fuerza relativa de la interacción intramolecular correlaciona con la distancia calcógeno-calcógeno, se puede esperar una buena correlación de forma similar con la densidad de carga en el punto crítico de anillo. La pregunta entonces es por qué la fuerza del enlace de hidrógeno intramolecular varía de forma inversa con la distancia en la serie **OOhb**, **OShb**, **OSehb**, **OTehb** pero no lo hace en la serie **OOhb**, **OhbS**, **OhbSe**, **OhbTe**.

En ambas series la distancia $X \cdots Y$ aumenta de forma constante del primer al último compuesto ya que cambiamos un átomo del primer período por uno del segundo, tercero y cuarto periodo. En las primeras series, este incremento en la distancia $X \cdots Y$ se acompaña por un descenso en la habilidad donadora en el enlace de hidrógeno del grupo $Y - H$, y así se esperaría una buena correlación entre ambas magnitudes, tal y como se observa. A la inversa, en la segunda serie, yendo de **OOhb** a **OhbS**, la distancia $X \cdots Y$ aumenta ya que estamos cambiando un grupo $C=O$ por un grupo $C=S$, pero en este caso el último grupo es un aceptor de enlace de hidrógeno mejor que el primero, ya que en general los compuestos tiocarbonilos son bases más fuertes que los carbonilo[25], y así el aumento en la distancia $X \cdots Y$ no se refleja en una disminución de la fuerza del enlace de hidrógeno intramolecular. Yendo de **OhbS** a **OhbSe** hay de nuevo un aumento de la distancia, pero otra vez los derivados selenocarbonilos son bases ligeramente mejores que los tiocarbonilos[16], y se observa un ligero incremento en la fuerza del enlace de hidrógeno intramolecular.

8.3. Enlaces de hidrógeno intramoleculares frente a interacciones calcógeno-calcógeno.

Los β calcogenovinilaldehídos presentan tautómeros estabilizados gracias a la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares y tautómeros estabilizados a través de la existencia de interacciones calcógeno-calcógeno no enlazantes. Como hemos apuntado anteriormente, para algunos de ellos, los confórmeros **OOhb** y **OShb** tienen energía más baja que los confórmeros **OOc** y **OSc** respectivamente. Sin embargo, para los compuestos análogos con Selenio o Teluro, la situación es diferente, por ejemplo el tautómero **SeSehb** es sólo ligeramente más bajo en energía que el tautómero **SeSec**, mientras que para los derivados correspondientes con Teluro el tautómero estabilizado por medio de una interacción calcógeno-calcógeno, **TeTec**, cae más de 47 kJ mol^{-1} más bajo en energía que el estabilizado gracias a un enlace de hidrógeno intramolecular (**TeTehb**). La cuestión entonces que nos hacemos es si los cambios en la densidad de carga en el punto crítico de anillo reflejan el cambio de estabilidad al ir de especies que tienen un enlace de hidrógeno intramolecular a las correspondientes en las cuales este enlace de hidrógeno intramolecular se ha reemplazado por una interacción calcógeno-calcógeno a través de una rotación interna del grupo $X - H$, como es el caso al ir, por ejemplo, de **OhbS** a **OcS** o a través de una rotación interna del

grupo Y - H como al pasar de **OShb** a **OSc**.

Si consideramos en el primer lugar los casos en los que X es igual a Y, como mostramos en la tabla 8.2, yendo de **OOhb** a **OOc** hay un descenso significativo en la densidad de carga en el punto crítico de anillo. Consecuentemente, la forma **OOc** se encuentra unos 51 kJ mol^{-1} más alta en energía que **OOhb**. A la inversa, yendo de **TeTehb** a **TeTec** hay un incremento significativo en la densidad de carga en el punto crítico de anillo que se refleja en una estabilización del sistema de más de 47 kJ mol^{-1} . De hecho, como vemos en la figura 8.10, hay una correlación bastante buena entre ambos conjuntos de valores cuando los cuatro compuestos se tienen en cuenta. Siguiendo nuestros argumentos previos, una correlación lineal igual de buena debería observarse entre el elongamiento o acortamiento de la distancia calcógeno-calcógeno y los cambios en la densidad de carga en el punto crítico de anillo. Tomando de nuevo **OOhb** y **TeTehb** como ejemplos, se puede observar en la tabla 8.2 que yendo de **OOhb** a **OOc** hay un elongamiento significativo en la distancia O ... O, consecuente con una disminución en la densidad de carga en el punto crítico de anillo. En contraste, para los correspondientes derivados de Teluro, la densidad de carga en el punto crítico de anillo aumenta yendo de **TeTehb** a **TeTec**, y la distancia Te ... Te se acorta significativamente. Otra vez encontramos una buena correlación lineal con una pendiente negativa entre ambas magnitudes (ver figura 8.11).

El mismo comportamiento se observa para todos los casos en los que X es distinto de Y. Como vemos en la figura 8.12, para compuestos en los que el aceptor protónico es Oxígeno, Azufre, Selenio y Teluro hay una buena correlación lineal entre los cambios en la densidad de carga en el punto crítico de anillo y la estabilización (o desestabilización) energética del sistema, así como con el acortamiento o elongación de la distancia entre los átomos calcógenos (ver figura 8.13).

8.4. Conclusiones.

Utilizando los β calcogenovinialdehídos como modelo hemos mostrado que, aun no pudiendo calcular la energía asociada con un enlace de hidrógeno intramolecular o con una interacción intramolecular calcógeno-calcógeno, la topología de la densidad de carga, y en particular la densidad de carga evaluada en el punto crítico de anillo, puede ofrecernos información útil de la fuerza relativa de este tipo de interacciones. En general se encuentra una buena correlación lineal entre esta densidad de carga y a) la fuerza relativa de estas interacciones medidas por reacciones isodésmicas apropiadas, b) la distancia calcógeno-calcógeno X ... Y. Debemos señalar, sin embargo, que mientras la última correlación se cumple sistemáticamente, la primera se observa sólo cuando la fuerza relativa de la interacción intramolecular (enlace de hidrógeno intramolecular o interacción calcógeno-calcógeno), varía inversamente con la distancia calcógeno-calcógeno. Esto implica que

Sistemas	$\Delta\rho_{rcp}$	ΔE	ΔR_{XY}
OOhb-OOc	0.009869	50.9	-0.328
SShb-SSc	-0.000608	8.56	0.241
SeSehb-SeSec	-0.001612	-1.15	0.324
TeTehb-TeTec	-0.005383	-47.2	0.742
OShb-OSc	-0.001532	7.69	0.253
OSehb-OSec	-0.004639	-4.59	0.435
OTehb-OTec	-0.012195	-36.84	0.894
OhbS-OcS	0.005731	54.85	-0.204
SSehb-SSec	-0.002815	-4.24	0.395
STehb-STec	-0.008710	-54.14	0.896
OhbSe-OcSe	0.005108	55.88	-0.172
ShbSe-ScSe	-0.000320	10.32	0.238
SeTehb-SeTec	-0.008237	-55.01	0.905
OhbTe-OcTe	0.002700	45.08	-0.013
ShbTe-ScTe	0.000003	10.06	0.249
SehbTe-SecTe	-0.001030	-0.026	0.337

Cuadro 8.2: Variación de la densidad de carga en el punto crítico de anillo ($\Delta\rho_{rcp}$, u.a.); variación de energía (ΔE , kJ mol^{-1}) y cambio en la distancia calcógeno-calcógeno (ΔR_{XY} , Å) cuando el enlace de hidrógeno intramolecular es reemplazado por la correspondiente interacción calcógeno-calcógeno por una rotación interna del grupo XH (YH).

la densidad de carga en el punto crítico de anillo debería ser un índice fiable para medir la fuerza de los enlaces de hidrógeno intramoleculares o las interacciones calcógeno-calcógeno en series homólogas de compuestos, como pueden ser los formados por los diferentes derivados sustituidos de los β -calcogenovinilaldehidos.

También es importante notar que la densidad de carga en el punto crítico de anillo correlaciona con el cambio en la estabilidad del sistema y con el cambio en la distancia calcógeno-calcógeno cuando el enlace de hidrógeno intramolecular se reemplaza por la interacción calcógeno-calcógeno, a través de una rotación interna del grupo X - H o del grupo Y - H.

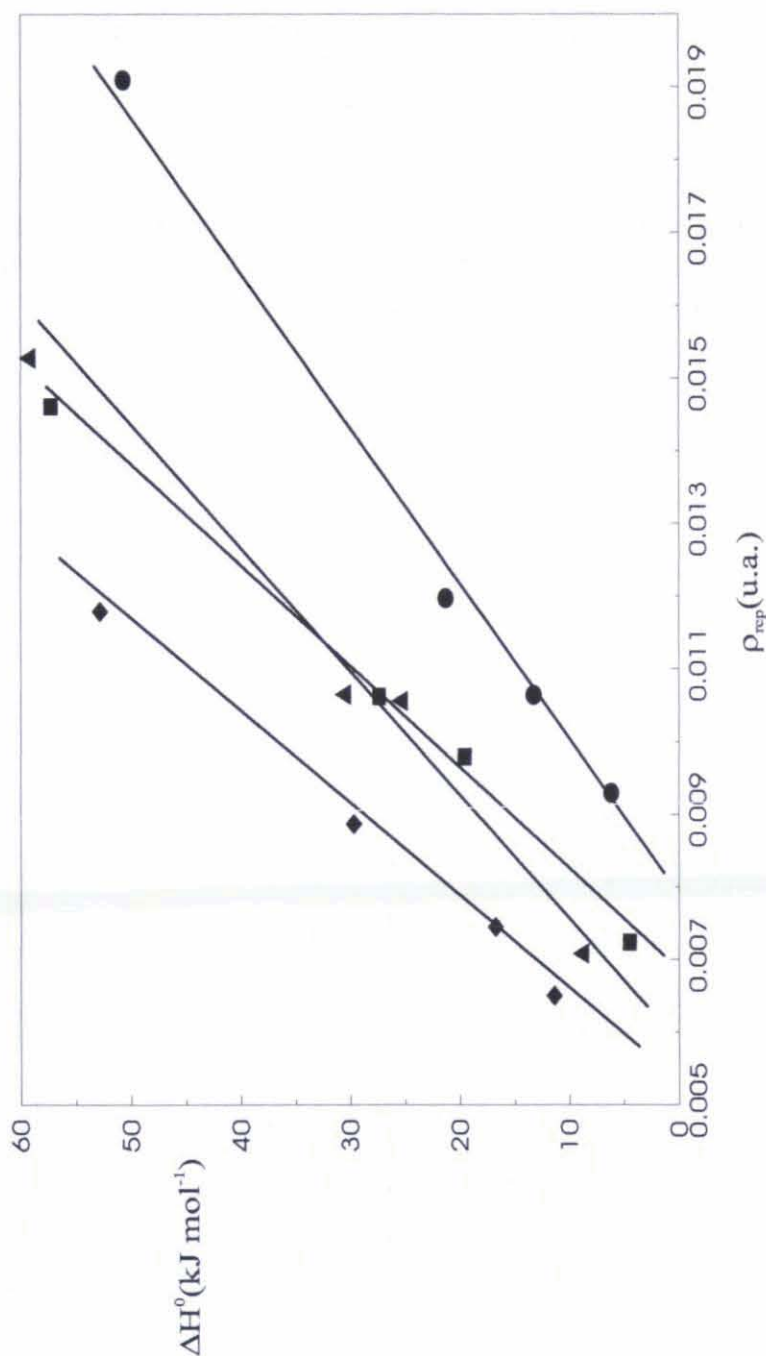
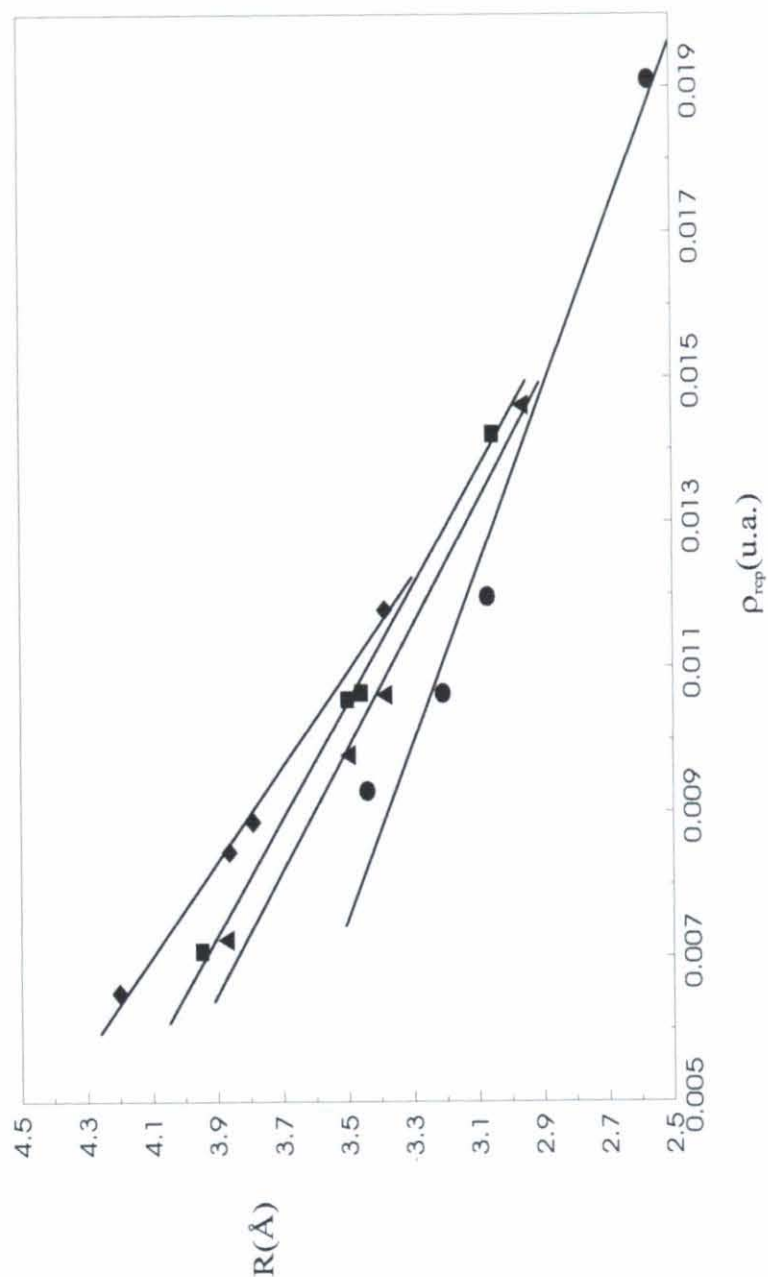


Figura 8.7: Correlación entre la fuerza del enlace de hidrógeno intramolecular $X \cdots H - Y$, medido por la entalpía de la reacción (1) de la figura 8.2 y la densidad de carga en el punto crítico de anillo para los β calcogenovinilaldehídos en los que X es distinto de Y . ○ $X = O$, △ $X = S$, □ $X = Se$, ◇ $X = Te$. Estas correlaciones lineales siguen las siguientes ecuaciones: ○ $\Delta H^0 = 4464,318\rho_{rcp} - 34,050$, con $r=0.998$, △ $\Delta H^0 = 7244,554\rho_{rcp} - 49,325$, con $r=0.998$, □ $\Delta H^0 = 7084,346\rho_{rcp} - 44,132$, con $r=0.990$, ◇ $\Delta H^0 = 7986,822\rho_{rcp} - 41,422$, con $r=0.999$.



⌞

Figura 8.8: Correlación entre la distancia calcógeno-calcógeno y la densidad de carga en el punto crítico de anillo para los β calcogenovinilaldehídos en los que X es distinto de Y. ○ X = O, △ X = S, □ X = Se, ◇ X = Te. Estas correlaciones lineales siguen las siguientes ecuaciones: ○ $R_{XY} = -882,941\rho_{rcp} + 4,129$, con $r=0.989$, △ $R_{XY} = -125,35\rho_{rcp} + 4,821$, con $r=0.998$, □ $R_{XY} = -121,74\rho_{rcp} + 4,716$, con $r=0.995$, $R_{XY} = -152,872\rho_{rcp} + 5,170$, con $r=0.997$.

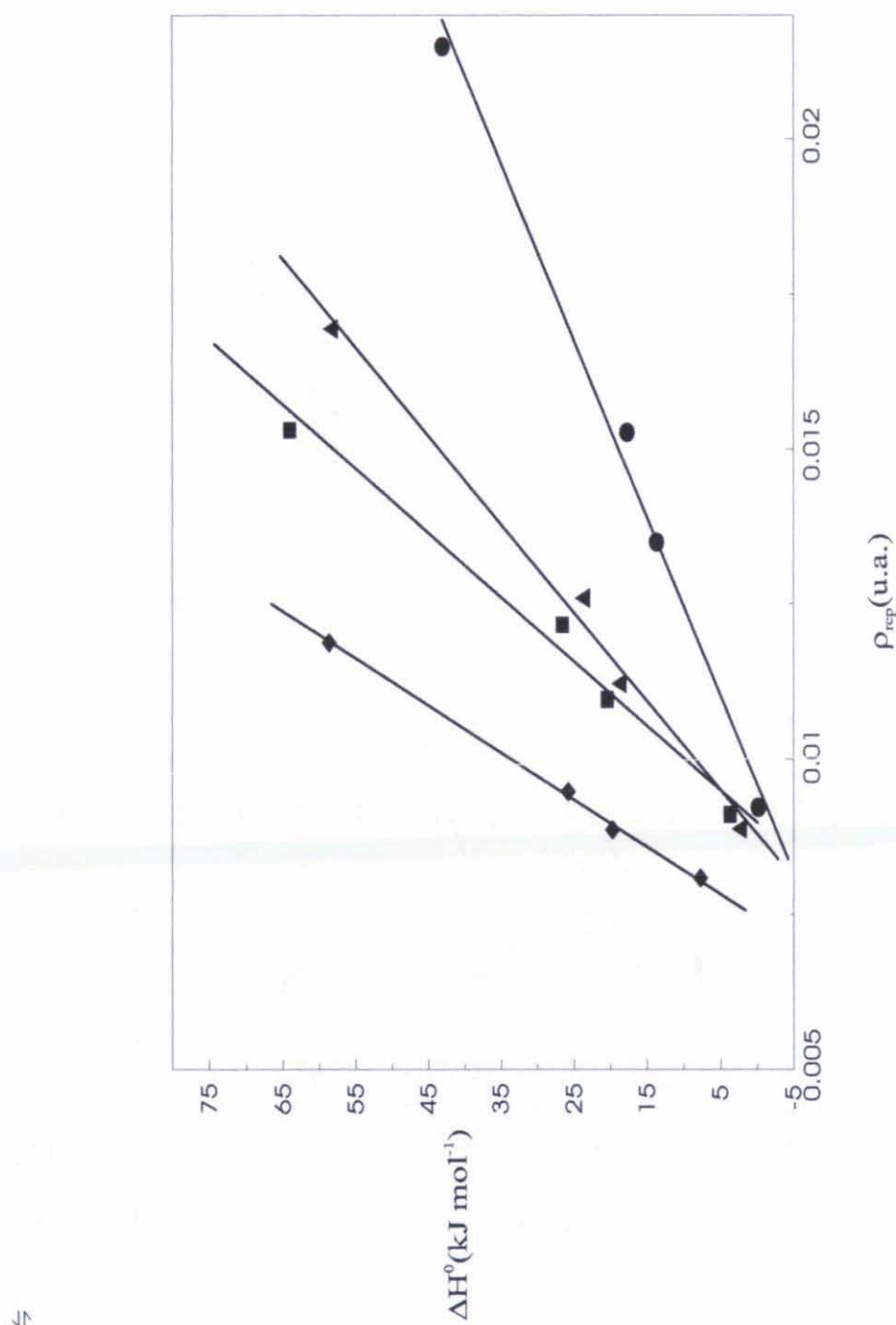


Figura 8.9: Correlación entre la distancia de las interacciones intramoleculares calcógeno-calcógeno $X \cdots Y - H$, medidas con la entalpía de reacción (3) y (4) de la figura 8.3 y la densidad de carga en el punto crítico de anillo para los β calcogenovinilaldehídos en los que X es distinto de Y. \circ X = O, \triangle X = S, \square X = Se, \diamond X = Te. \circ $\Delta H^0 = 3522,09\rho_{rcp} - 33,831$, con $r=0.996$, \triangle $\Delta H^0 = 6914,00\rho_{rcp} - 59,979$, con $r=0.996$, \square $\Delta H^0 = 9675,87\rho_{rcp} - 86,382$, con $r=0.992$, \diamond $\Delta H^0 = 13255,2\rho_{rcp} - 99,017$, con $r=0.999$.

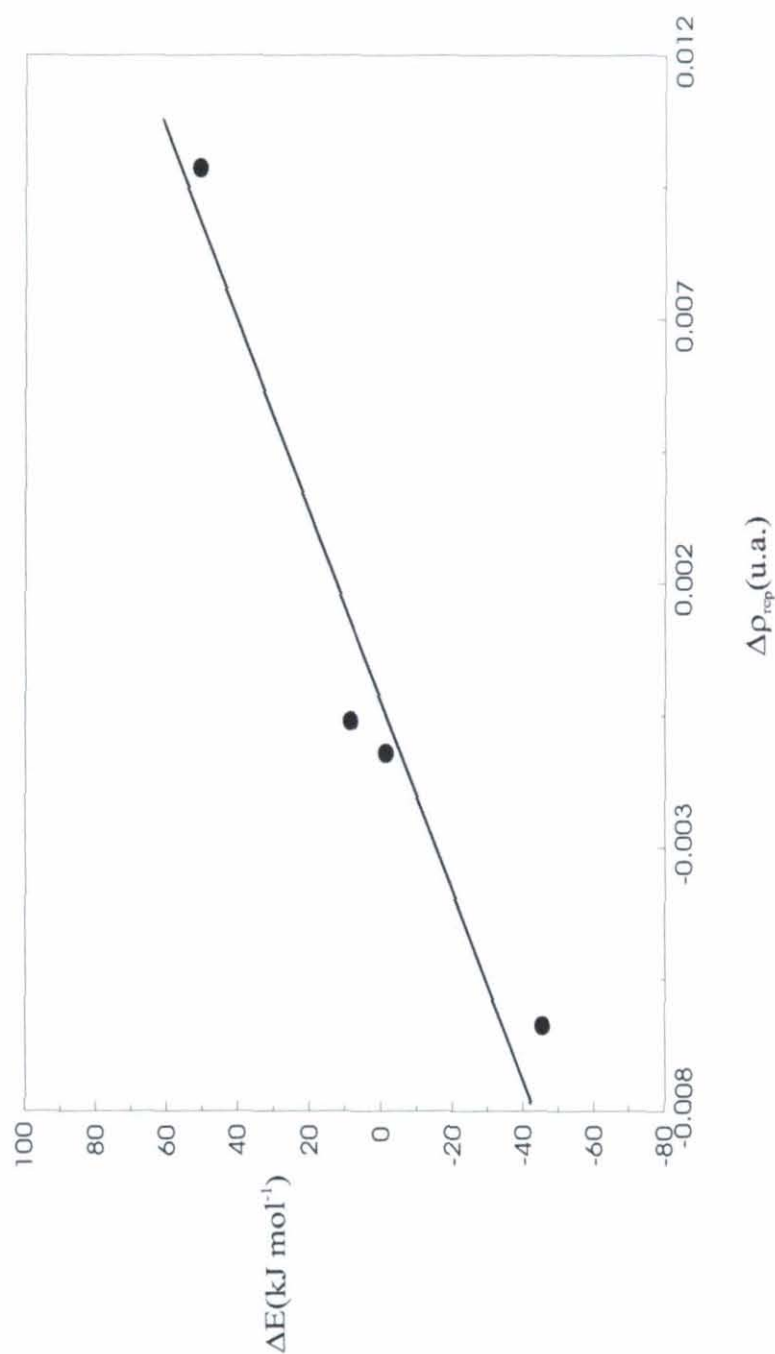


Figura 8.10: Correlación lineal entre la estabilidad relativa de confórmeros estabilizados a través de enlaces de hidrógeno intramolecular con respecto a los estabilizados a través de una interacción intramolecular calcógeno-calcógeno, y la variación de la densidad de carga en el punto crítico de anillo. β calcogenovinilaldehídos en los que $X = Y$. La correlación lineal cumple la ecuación: $\Delta E = 6611.361 \Delta \rho_{cp} + 0.940$, con $r = 0.970$.

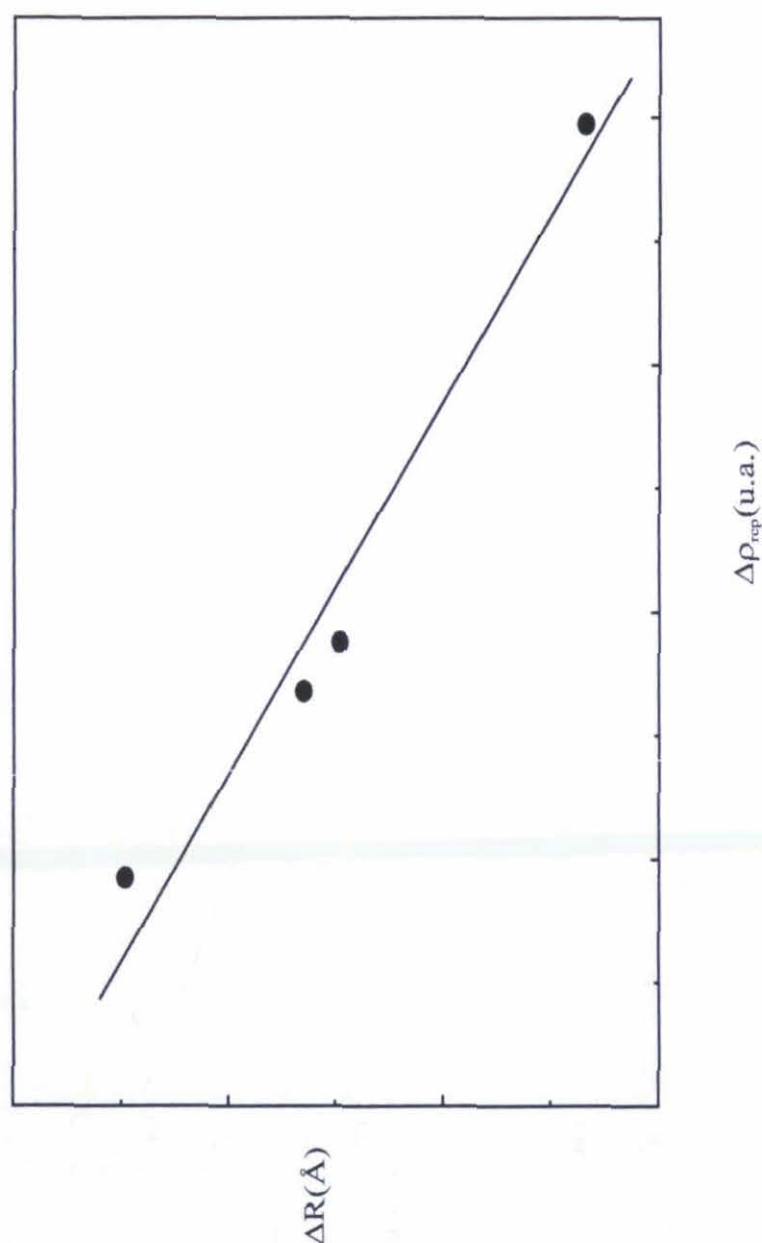


Figura 8.11: Correlación lineal entre el cambio en la distancia calcógeno-calcógeno yendo desde conformeros estabilizados mediante un enlace de hidrógeno intramolecular a los estabilizados mediante una interacción intramolecular calcógeno-calcógeno en los casos en los que X es igual a Y. Esta correlación lineal sigue la ecuación: $\Delta R_{XY} = -66.036 \Delta \rho_{rcp} + 0.282$, con $r=0.980$.

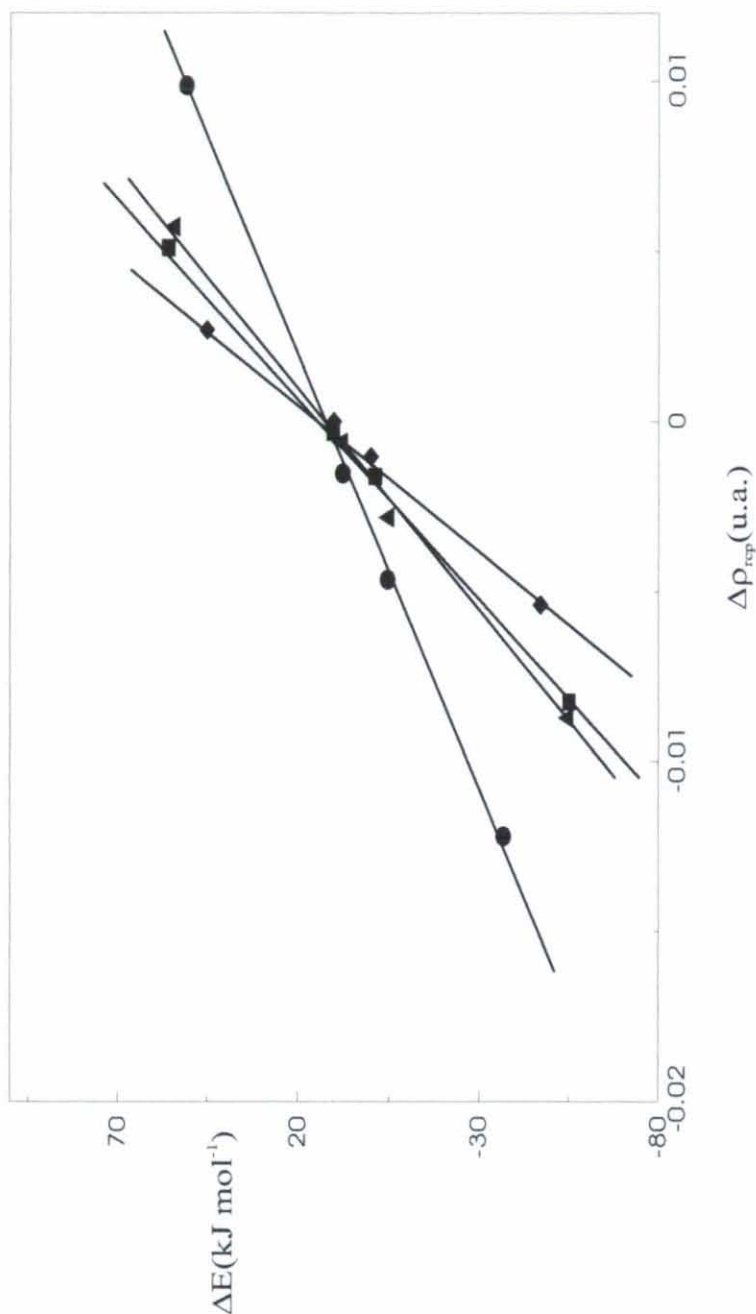


Figura 8.12: Correlación lineal entre la estabilidad relativa de conformeros estabilizados a través de un enlace de hidrógeno intramolecular con respecto a los estabilizados a través de una interacción calcógeno-calcógeno intramolecular, y la variación de la densidad de carga en el punto crítico de anillo. β calcogenovinilaldehídos en los que X es distinto de Y. \bigcirc X = O, \triangle X = S, \square X = Se, \diamond X = Te. \bigcirc $\Delta E = 3959,56\Delta\rho_{rcp} + 12,702$, con $r=0.999$, \triangle $\Delta E = 7500,15\Delta\rho_{rcp} + 13,262$, con $r=0.998$, \square $\Delta E = 8309,16\Delta\rho_{rcp} + 13,024$, con $r=0.999$, \diamond $\Delta E = 11307,4\Delta\rho_{rcp} + 12,464$, con $r=0.998$.

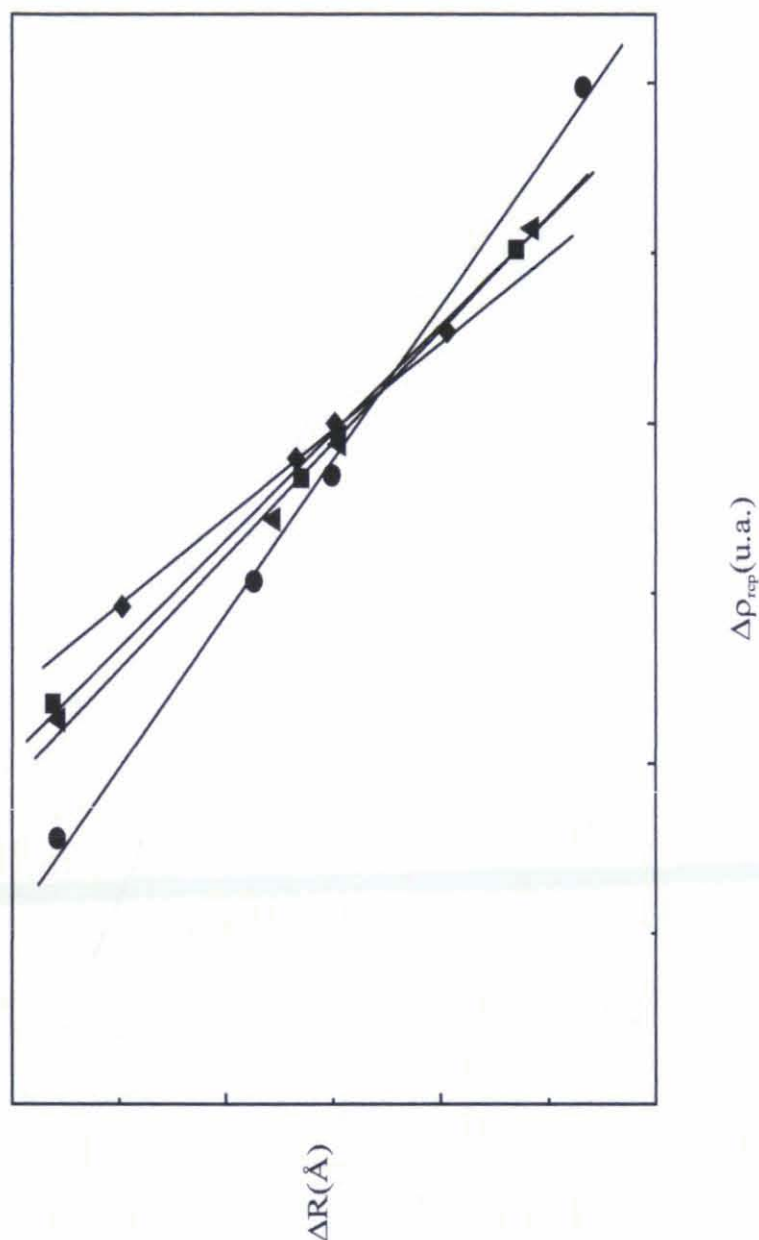


Figura 8.13: Correlación lineal entre el cambio en la distancia calcógeno-calcógeno yendo de confórmers estabilizados gracias a un enlace de hidrógeno intramolecular a confórmers estabilizados a través de una interacción intramolecular calcógeno-calcógeno, en los casos donde X es distinto de Y. \bigcirc X = O, \triangle X = S, \square X = Se, \diamond X = Te. \bigcirc $\Delta R_{XY} = -55,127\Delta\rho_{rcp} + 0,196$, con $r=0.999$, \triangle $\Delta R_{XY} = -75,951\Delta\rho_{rcp} + 0,210$, con $r=0.998$, \square $\Delta R_{XY} = -80,813\Delta\rho_{rcp} + 0,221$, con $r=0.999$, \diamond $\Delta R_{XY} = -93,208\Delta\rho_{rcp} + 0,241$, con $r=0.998$.

Capítulo 9

Reacciones $N^+(^3P, ^1D) + YH_2$ ($Y=Se, Te$) en fase gas.

El desarrollo en los últimos años de nuevas teorías?? que producen energías precisas, dentro de la llamada precisión química (en torno a 4 kJ/mol), fue muy importante a la hora del desarrollo de la química de los iones en fase gas. Así, numerosos estudios de superficies de energía potencial de reacciones ion-molécula han permitido obtener conocimientos de procesos reactivos que son relevantes en la química atmosférica e interestelar.

Reacciones que tienen gran dificultad de ser estudiadas en el laboratorio se pueden estudiar con cálculos *ab initio* de alto nivel?? y además, en muchos casos, una combinación apropiada de técnicas teóricas y experimentales han permitido?? la identificación y caracterización de especies interestelares.

Muchas reacciones que tienen lugar en la atmósfera o en las nubes interestelares involucran especies de capa abierta. Los átomos de oxígeno o los cationes N^+ son buenos ejemplos de sistemas que son tripletes en su estado fundamental. La existencia de otros estados de diferente multiplicidad (singletes en el caso de O y N^+), muy cercanos en energía, abre la puerta a procesos de cruzamiento entre sistemas involucrando caminos prohibidos por espín. En este sentido, está bien establecido, experimental y teóricamente, que algunas reacciones en fase gas que involucran $O(^3P)$ comienzan en una superficie de energía potencial triplete y llegan a productos en estado singlete. Previamente, en nuestro grupo, se demostró que procesos prohibidos por espín similares tienen lugar en reacciones con SH_2 y pueden ser relevantes en el medio interestelar.??

La idea de este estudio es comprobar si esta posibilidad también está abierta en reacciones que involucran a los siguientes homólogos del mismo grupo, SeH_2 y TeH_2 . Por otro lado esto nos permitiría completar nuestro análisis de la química de calcógenos en fase gas, incorporando aspectos interesantes sobre su reactividad, si bien en la presente tesis sólo presentaremos las superficies de energía potencial de estos sistemas, dejando el estudio de la posibilidad de caminos prohibidos por espín para un futuro inmediato.

Las energías finales de los puntos estacionarios y los estados de transición

de las superficies de energía potencial Singlete y Triplete para los sistemas $[H_2, Y, N]^+$ con ($Y=Se, Te$) fueron calculadas a nivel $ccsd(t)/6-311+g(3df,2p)$ sobre geometrías calculadas a nivel $qcisd/6-311g(df,p)$, las frecuencias armónicas de vibración, junto con la energía del punto cero fueron también calculadas a este nivel, siendo esta última escalada por el factor empírico 0.9646??.

Las características de enlace de los diferentes cationes singletes y tripletes fueron analizados por la teoría de Bader de átomos en moléculas (AIM)???. La densidad de carga, $\rho(\vec{r})$ y la densidad de energía $H(\vec{r})$ evaluadas en los puntos críticos de enlace nos dan una información cuantitativa y cualitativa de la naturaleza y fortaleza del correspondiente enlace químico.

9.1. Estructuras y enlaces.

En las figura 9.1 hemos recogido los mínimos locales y los estados de transición de las superficies de energía potencial para los estados singletes y tripletes del sistema $[H_2, Se, N]^+$ y en la figura 9.2 para el sistema $[H_2, Te, N]^+$, mientras que la energía absoluta de todas las estructuras, la energía en el punto cero y la energía relativa de todas las estructuras están recogidas en la tabla 9.1. La nomenclatura utilizada para los mínimos de las superficies de energía potencial ha sido la siguiente: Escribiremos Se o Te para diferenciar los sistemas que contienen Selenio o Teluro respectivamente, seguidos por un número que refleja su estabilidad relativa, finalizando con (S) o (T) para distinguir las estructuras singletes de las tripletes respectivamente. En el caso de los estados de transición Se o Te para diferenciar los sistemas que contienen Selenio o Teluro respectivamente y a continuación escribiremos dos números que denotan los mínimos que conectan y finalizaremos escribiendo (S) o (T) para distinguir las estructuras singletes de las tripletes respectivamente.

Tanto para compuestos con Selenio, como para compuestos con Teluro, como podemos observar en las tablas 9.2 y 9.3 y en las figuras 9.1 y 9.2, el enlace Y - N ($Y=Se, Te$), es más fuerte en cationes de estado singlete que en los tripletes análogos y de forma coherente, para tripletes, aparece la frecuencia de tensión N - Y ($Y=Se, Te$) desplazada al rojo con respecto a los singletes (ver tablas 9.4 y 9.5).

Las superficies de energía potencial singlete y triplete para $[H_2, Se, N]^+$ están recogidas en las figuras 9.3 y 9.4 respectivamente, mientras que las superficies de energía potencial singlete y triplete para $[H_2, Te, N]^+$ están recogidas en las figuras 9.5 y 9.6 respectivamente.

Lo que podemos observar de estas superficies es que para el sistema con Selenio estas se parecen topológicamente a las estudiadas para $[H_2, S, N]^+$ salvo que las diferencias de energía entre los aductos singlete y triplete es mayor y la diferencia de energía entre los mínimos globales es menor, indicando que los enlaces con Azufre siempre son más fuertes que con el Selenio ya que el solapamiento es más eficaz con átomos de segundo periodo que con

Sistema	E (u.a.)	ZPE (u.a.)	ΔE (kJ mol ⁻¹)
Se1(S)	-2455.499958	0.026111	0.0
Se2(S)	-2455.461026	0.022098	92.1
Se3(S)	-2455.4581	0.021660	98.6
Se4(S)	-2455.332656	0.016462	414.8
Se1-2(S)	-2455.388849	0.017351	269.5
Se2-3(S)	-2455.427592	0.019696	173.8
Se2-4(S)	-2455.306553	0.014579	478.6
Se1(T)	-2455.488727	0.024312	24.9
Se2(T)	-2455.416206	0.019538	203.2
Se3(T)	-2455.375327	0.017643	305.8
Se1-2(T)	-2455.384641	0.017499	281.0
Se2-3(T)	-2455.336464	0.014752	400.5
Te1(S)	-62.987506	0.025313	14.5
Te2(S)	-62.93757785	0.020169	132.6
Te3(S)	-62.93578901	0.019718	136.1
Te4(S)	-62.79935632	0.015132	482.7
Te1-2(S)	-62.86361642	0.016653	317.9
Te2-3(S)	-62.91731813	0.018436	181.4
Te2-4(S)	-62.78267217	0.013893	523.4
Te1(T)	-62.9918382	0.024073	0.0
Te2(T)	-62.90190946	0.018396	221.7
Te3(T)	-62.84706596	0.015562	358.5
Te1-2(T)	-62.87473696	0.016828	289.1
Te2-3(T)	-62.81170121	0.013731	446.8

Cuadro 9.1: Energías absolutas (E, u.a.), energías del punto cero (ZPE, u.a.) y energías relativas (ΔE , kJ mol⁻¹) para las superficies $[H_2, Se, N]^+$ y $[H_2, Te, N]^+$ singlete y triplete.

Sistema	N-Se		N-H		Se-H	
	$\delta(\vec{r})$	$H(\vec{r})$	$\delta(\vec{r})$	$H(\vec{r})$	$\delta(\vec{r})$	$H(\vec{r})$
Se1(S)	0.191	-0.150	0.331	-0.1544	-	-
Se2(S)	0.220	-0.192	0.330	-0.530	0.178	-0.141
Se3(S)	0.223	-0.197	0.329	-0.534	0.174	-0.135
Se4(S)	0.232	-0.214	-	-	0.176	-0.134
Se1(T)	0.183	-0.144	0.329	-0.545	-	-
Se2(T)	0.179	-0.175	0.321	-0.525	0.173	-0.135
Se3(T)	0.152	-0.098	-	-	0.179	-0.140

Cuadro 9.2: Características de enlace de los cationes de estados singlete y triplete de las superficies de energía potencial $[H_2, Se, N]^+$.

Sistema	N-Te		N-H		Te-H	
	$\delta(\vec{r})$	$H(\vec{r})$	$\delta(\vec{r})$	$H(\vec{r})$	$\delta(\vec{r})$	$H(\vec{r})$
Te1(S)	0.056	-0.041	0.335	-0.529	-	-
Te2(S)	0.045	-0.038	0.330	-0.515	0.047	-0.040
Te3(S)	0.047	-0.036	0.329	-0.517	0.047	-0.039
Te4(S)	0.067	-0.055	-	-	0.048	-0.041
Te1(T)	0.046	-0.039	0.332	-0.515	-	-
Te2(T)	0.046	-0.033	0.327	-0.506	0.045	-0.033
Te3(T)	0.048	-0.037	-	-	0.054	-0.046

Cuadro 9.3: Características de enlace de los cationes de estados singlete y triplete de las superficies de energía potencial $[H_2, Te, N]^+$.

Singletes	ν_{SeN}	Tripletes	ν_{SeN}
Se1(S)	898.1	Se1(T)	833.4
Se2(S)	935.8	Se2(T)	739.6
Se3(S)	920.6	-	-
Se4(S)	939.9	Se3(T)	544.4

Cuadro 9.4: Frecuencias vibracionales de tensión Se-N, $\nu_{SeN}(cm^{-1})$, para los mínimos locales de las superficies de energía potencial singlete y triplete $[H_2, Se, N]^+$.

Singletes	ν_{TeN}	Tripletes	ν_{TeN}
Te1(S)	725.5	Te1(T)	711.2
Te2(S)	745.3	Te2(T)	557.4
Te3(S)	755.4	-	-
Te4(S)	764.4	Te3(T)	510.5

Cuadro 9.5: Frecuencias vibracionales de tensión Te-N, $\nu_{TeN}(cm^{-1})$, para los mínimos locales de las superficies de energía potencial singlete y triplete $[H_2, Te, N]^+$.

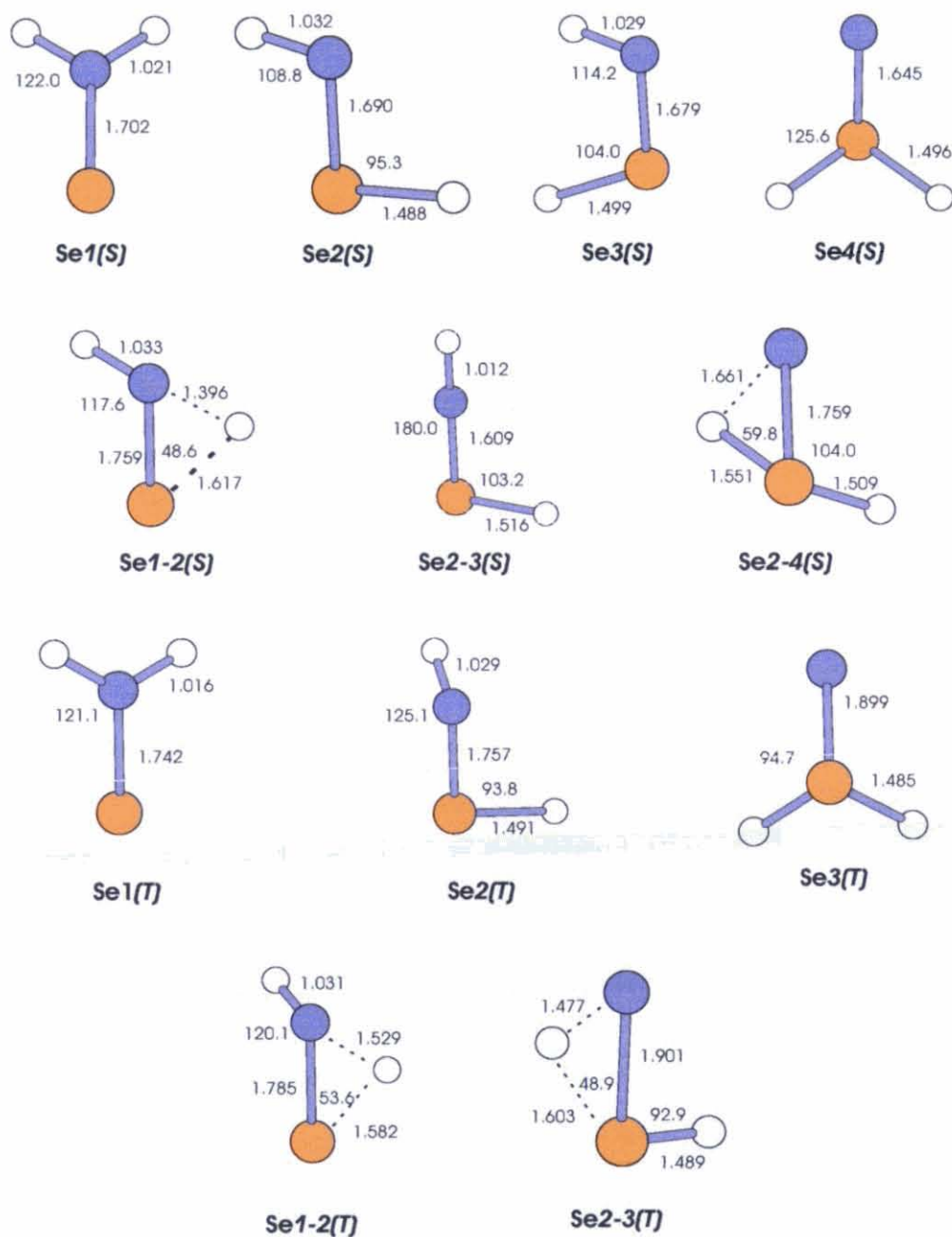


Figura 9.1: Geometrías optimizadas a nivel qcisd/6-311g(df,p) de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial singlete y triplete de $[H_2, Se, N]^+$.

átomos del tercer periodo. En el caso del Teluro sin embargo estas superficies son bastante diferentes, existiendo una inversión en el mínimo global, siendo en este caso triplete y no singlete como para las superficies $[H_2, S, N]^+$ y $[H_2, Se, N]^+$. El aumento de complejidad en las superficies de Teluro es un indicador de que el estudio posterior de caminos prohibidos por espín

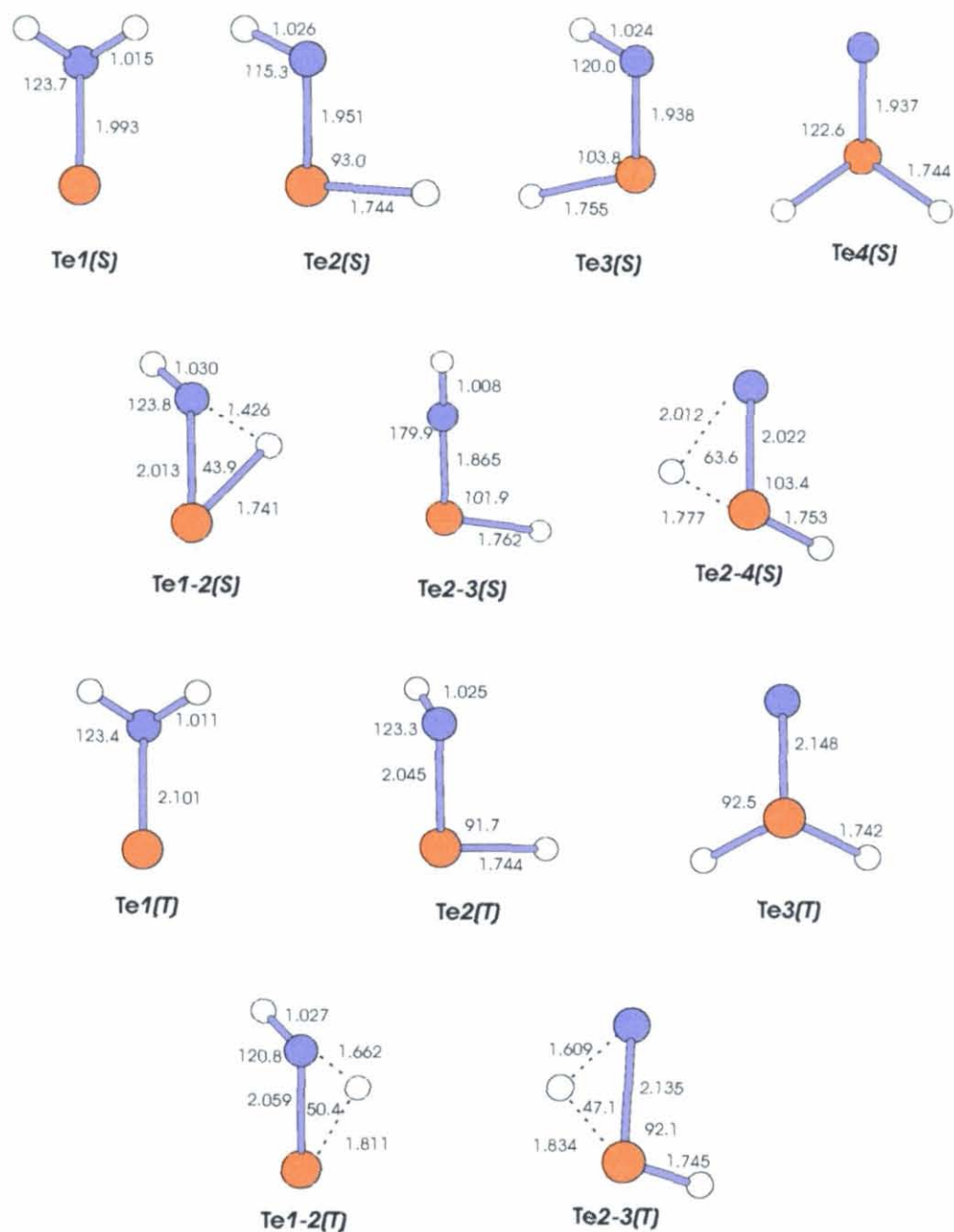


Figura 9.2: Geometrías optimizadas a nivel qcisd/6-311g(df,p) de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial singlete y triplete de $[H_2, Te, N]^+$.

será más complicado que en el caso de Azufre y Selenio.

La significativa diferencia entre los enlaces de singletes y tripletes se refleja claramente en la topología de la superficie de potencial. En efecto, como podemos observar la diferencia entre las superficies de energía potencial singlete y triplete en los canales de entrada es de 204 kJ mol^{-1} . Si los enlaces

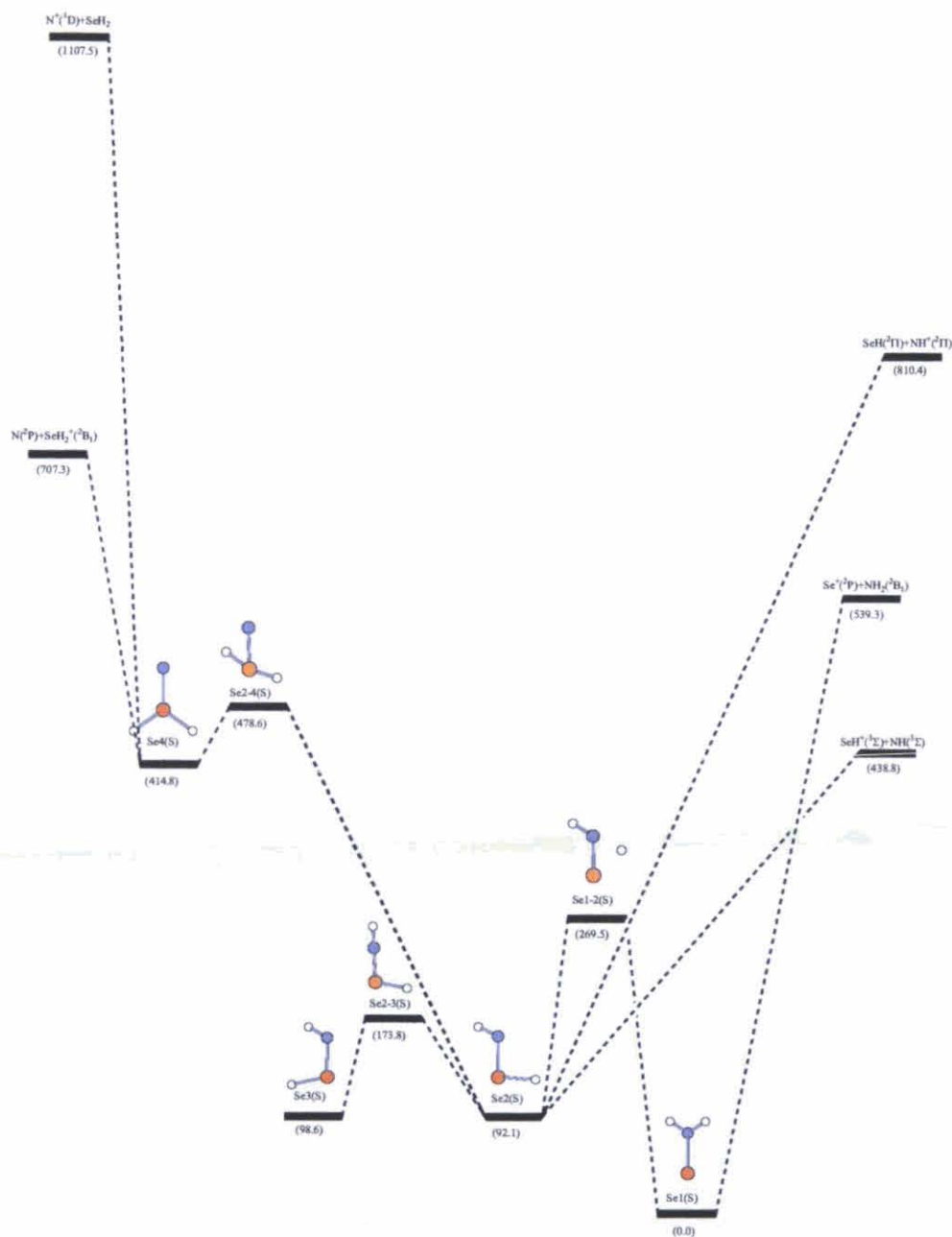


Figura 9.3: Superficie de energía potencial singlete para el sistema $[H_2, Se, N]^+$.

singlete y triplete en el aducto fueran iguales, esta diferencia de energía se debería conservar, mientras que esta se reduce a 36.0 kJ mol^{-1} en el caso del Azufre, $109.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el Selenio y $124.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el Teluro. Esto parece indicar que la estabilidad relativa de los enlaces N - Y en singletes respecto a tripletes disminuye a medida que descendemos en el grupo. Coherentemente, la diferencia de energía entre los mínimos de las superficies

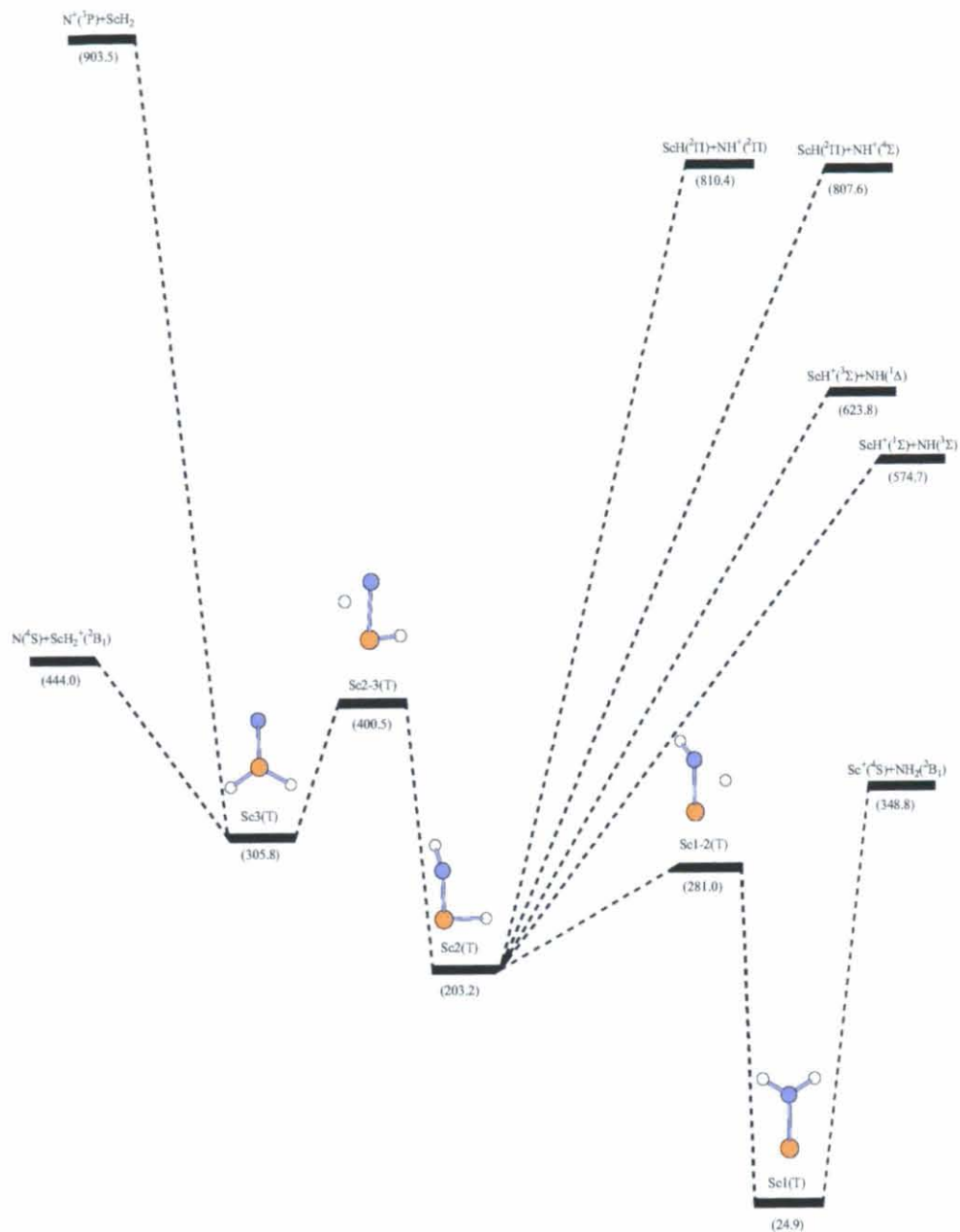


Figura 9.4: Superficie de energía potencial triplete para el sistema $[H_2, Se, N]^+$.

singlete y triplete es $51.5\ kJ\ mol^{-1}$, $24.9\ kJ\ mol^{-1}$ y $-14.5\ kJ\ mol^{-1}$ para las superficies de Azufre, Selenio y Teluro respectivamente. Es decir, para Azufre y Selenio el mínimo global es singlete, siendo la diferencia respecto al triplete mayor para Azufre que para Selenio, mientras que para Teluro, el mínimo global es triplete.

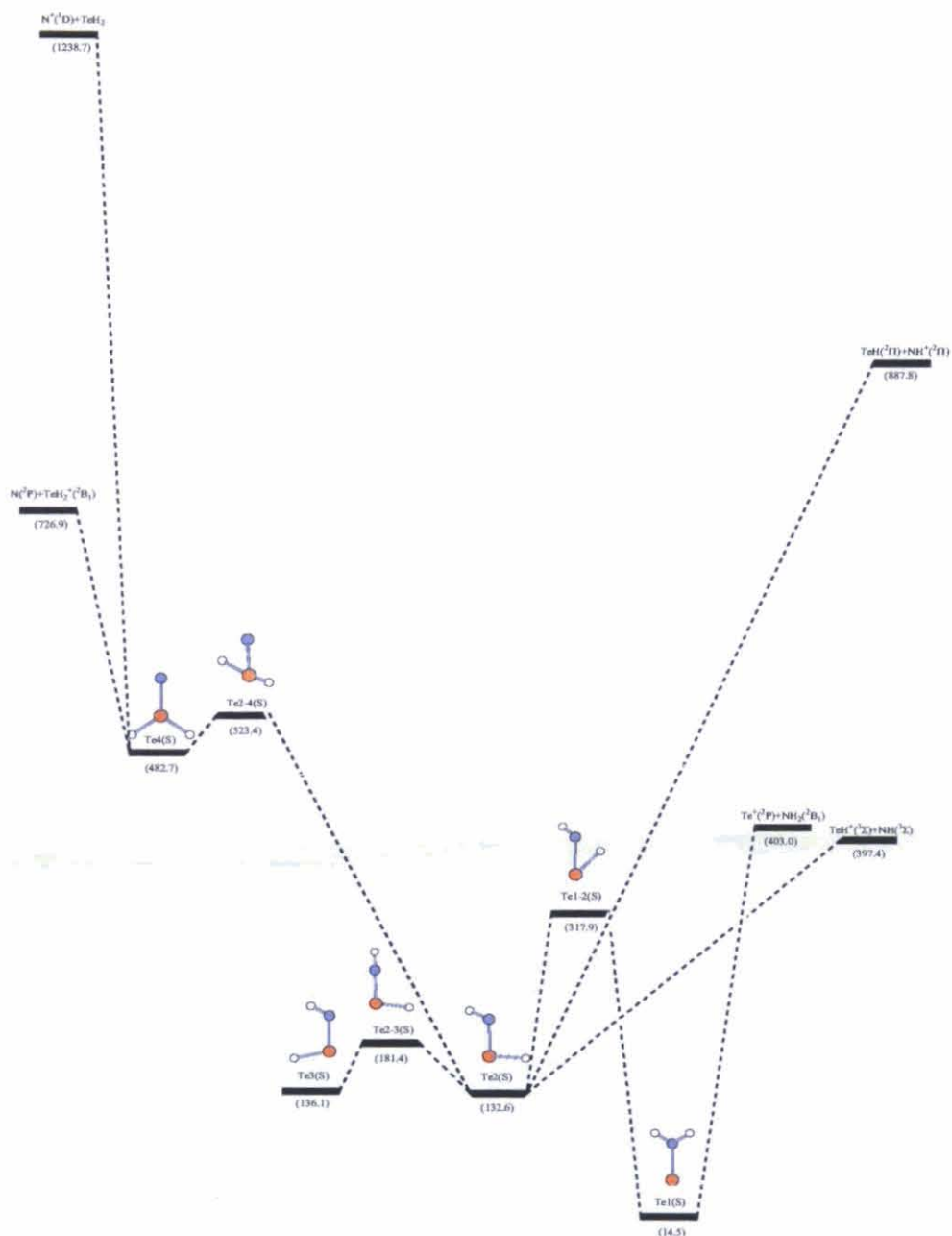


Figura 9.5: Superficie de energía potencial singlete para el sistema $[H_2, Te, N]^+$.

9.2. Reacciones $N^+(^3P) + SeH_2$ y $N^+(^3P) + TeH_2$

En los cuatro casos, el primer paso de la reacción debe ser la unión del catión N^+ al centro básico del neutro para dar las especies $3(T)$ y $4(S)$ en las superficies triplete y singlete respectivamente. La formación de estas estructuras está dominada por la alta energía de recombinación del catión

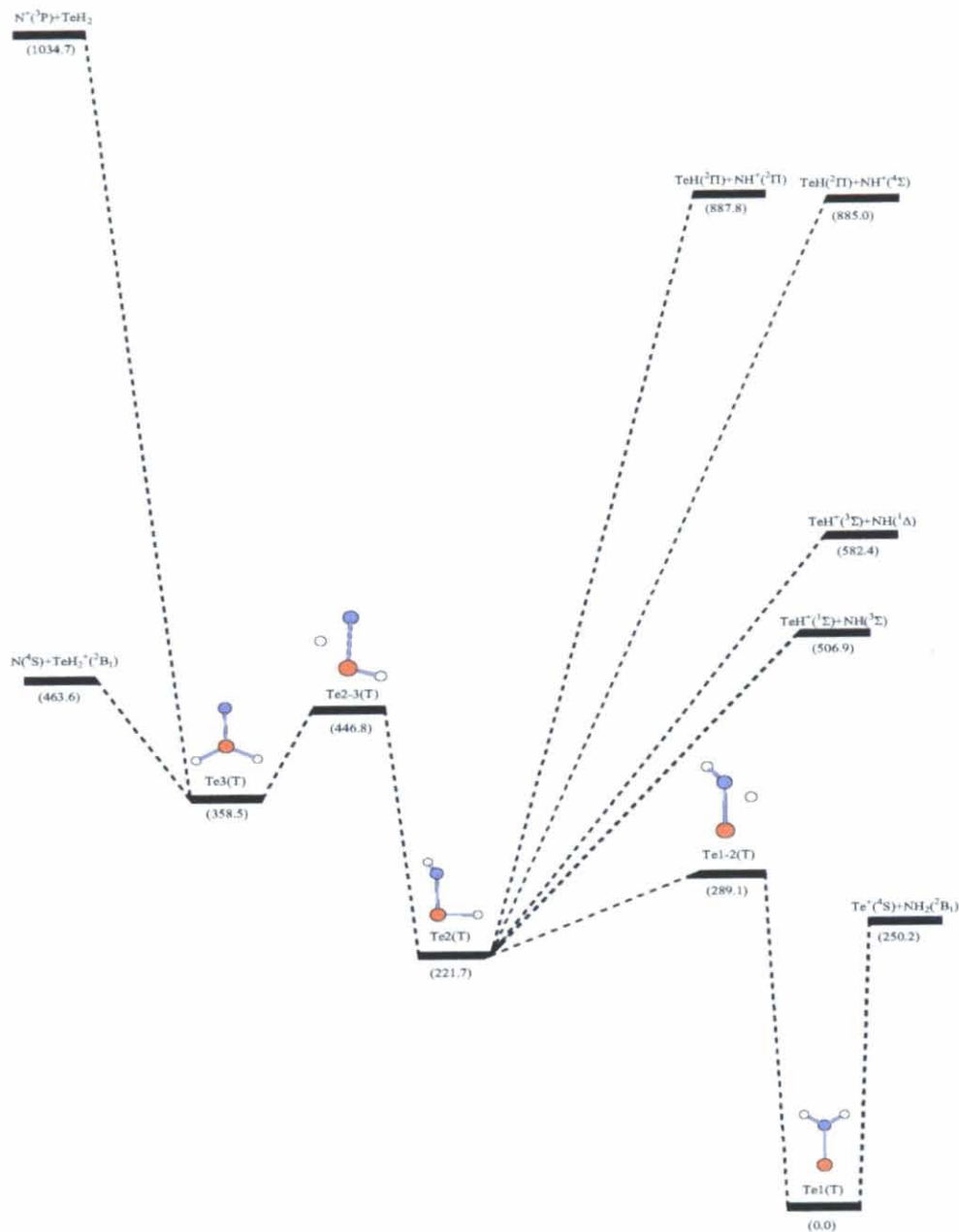


Figura 9.6: Superficie de energía potencial triplete para el sistema $[H_2, Te, N]^+$.

N^+ , que se pueden ver como un proceso en dos etapas.

Debido a la alta afinidad electrónica del N^+ , en el primer paso se da una transferencia de carga de YH_2 ($Y=Se, Te$) hacia el N^+ . Si la reacción involucra el catión de estado triplete, el átomo neutro de nitrógeno se formará en su estado fundamental cuartete, mientras que para las reacciones involucrando el N^+ en su estado 1D , el átomo neutro de nitrógeno se formará en su

estado excitado 2P . En un segundo paso, uno de los electrones desapareados del átomo de Nitrógeno se combinará con el electrón desapareado de YH_2^+ ($Y=Se, Te$) para formar un enlace covalente N-Y ($Y=Se, Te$). Esto deja dos electrones desapareados en el átomo de nitrógeno en el caso de reacciones $N^+(^3P) + YH_2$ ($Y=Se, Te$) y ninguno en el caso de las reacciones $N^+(^1D) + YH_2$ ($Y=Se, Te$).

Así podemos considerar que $4(S)$ y $3(T)$ son buenos precursores para la disociación en $N + SeH_2^+$ o en $N + TeH_2^+$. Debe notarse sin embargo que mientras la disociación del último daría un átomo de nitrógeno en su estado fundamental 4S , la disociación del primero llevaría a un átomo de nitrógeno en su primer estado excitado 2P (ver figuras 9.3, 9.4, 9.5 y 9.6).

Una vez que se forma $3(T)$, su isomerización que lleva a $2(T)$ compite con su posible disociación en $N(^4S) + YH_2^+(^2B_1)$ ($Y=Se, Te$). Los cationes de estado triplete $2(T)$ pueden también evolucionar fácilmente para alcanzar el mínimo absoluto $1(T)$ o disociar. Teniendo en cuenta que la distribución electrónica de $2(T)$, obtenida por un análisis NBO, en el cual los átomos de Nitrógeno y Selenio y Teluro presentan una densidades de espín de 1.4/0.6 y 1.2/0.8 respectivamente, podemos concluir que la disociación de esta estructura puede llevar tanto a YH^+ ($Y=Se, Te$) en su estado fundamental triplete y al fragmento NH en su primer estado excitado singlete o a la subunidad NH en su estado fundamental triplete e YH^+ ($Y=Se, Te$) en su primer estado excitado singlete. Como podemos ver en las figuras 9.4 y 9.6, la segunda posibilidad sería la más favorable. Es también evidente por las figuras que el otro camino alternativo correspondiente a la disociación para dar $SH + NH^+$, ($Y=Se, Te$) debería ser mucho menos favorable desde un punto de vista termodinámico.

Viendo las figuras 9.4 y 9.6 podemos observar que el proceso más favorable una vez que se forman las especies $2(T)$ es la isomerización para llegar a los correspondientes mínimos $1(T)$, los cuales pueden disociar en $Y^+(^4S) + NH_2(^2B_1)$ ($Y=Se, Te$).

En resumen, si uno restringe la evolución del sistema a la superficie de energía potencial triplete, se debería concluir que los productos dominantes en las reacciones $N^+(^3P) + YH_2$ ($Y=Se, Te$) deberían ser $N + YH_2^+$ ($Y=Se, Te$) procedente de una disociación directa del aducto $3(T)$ e $Y^+ + NH_2^+$ ($Y=Se, Te$) de la disociación del mínimo global de la superficie de potencial $1(T)$.

Resulta también evidente que la reactividad en el primer estado excitado singlete es significativamente diferente. En primer lugar el proceso de intercambio de carga es ahora mucho menos favorable, y una vez que se forma el aducto $4(S)$ el proceso más favorable corresponde a su isomerización para dar las formas $2(S)$ y $3(S)$. Una vez que estas formas se generan, existen dos vías alternativas: su disociación en $YH^+ + NH$ o su isomerización para dar el mínimo global $1(S)$, cuya eventual disociación daría $Y^+(^3P) + NH_2$, siendo ahora la segunda menos favorable, desde el punto de vista termodinámico, que la primera. Podemos pues concluir que en ausencia de acoplamiento

espín-órbita entre las superficies singlete y triplete, los principales canales reactivos serían los de intercambio de carga y la producción de Y^+ en su estado fundamental cuartete y NH_2 . La existencia de un acoplamiento significativo entre ambas superficies se vería reflejado en la formación de YH^+ y NH como productos de la reacción.

Parte III

Apéndices.

Apéndice A

Estructuras estudiadas en el
capítulo 3.

STe1

C -0.36954 1.76271 -0.00000
 Te 0.98871 -0.05229 0.00000
 H -0.15142 2.36996 0.88514
 H -0.15142 2.36996 -0.88514
 C -1.80759 1.30681 0.00001
 H -2.56443 2.09126 0.00000
 C -2.22029 0.03233 -0.00000
 H -3.27772 -0.22030 0.00000
 S -1.18023 -1.40645 0.00000

STe2

C 0.22784 1.54701 -0.00045
 Te -1.06761 -0.14431 0.00005
 H -2.41914 1.03144 0.00027
 H -0.26507 2.51647 -0.00048
 C 1.60479 1.52278 0.00007
 H 2.14883 2.46587 0.00027
 C 2.36929 0.33167 0.00022
 H 3.45525 0.42351 0.00115
 S 1.71153 -1.20886 -0.00017

STe3

C 0.23405 0.62421 -0.00001
 Te -1.80007 -0.10607 0.00000
 H 0.33306 1.71016 -0.00001
 C 1.37850 -0.11079 -0.00001
 H 1.36633 -1.19985 -0.00001
 C 2.67503 0.51596 -0.00002
 H 2.66102 1.61077 0.00001
 S 4.12270 -0.26824 0.00001
 H -2.44533 1.51008 0.00007

STe4

C 0.04052 1.44632 -0.00002
 Te -1.29961 -0.17991 0.00000
 H 0.99437 -1.18830 0.00003
 H -0.45860 2.41547 0.00007
 C 1.44988 1.58021 0.00001
 H 1.81912 2.60586 0.00002
 C 2.45349 0.63324 -0.00001
 H 3.48002 0.99182 -0.00002
 S 2.38009 -1.08926 0.00000

STe5

C -0.12253 1.42674 -0.00003
 Te 1.32064 -0.16263 0.00000
 H 0.18676 -1.47082 0.00006
 H 0.40865 2.38065 -0.00005

C -1.48483 1.55577 -0.00000

H -1.85466 2.58201 0.00001

C -2.52960 0.56863 0.00004

H -3.53128 1.00716 0.00009

S -2.44132 -1.08432 -0.00002

STe6

C -0.00053 1.48099 -0.00001

Te -1.26282 -0.18917 0.00000

H 3.49757 -1.34813 0.00002

H -0.50958 2.44469 -0.00005

C 1.41374 1.61250 0.00000

H 1.79798 2.63292 -0.00000

C 2.38911 0.64809 0.00002

H 3.42468 0.97174 0.00004

S 2.16512 -1.08211 -0.00001

STe7

C 0.05712 1.51414 -0.00002

Te -1.24431 -0.17425 0.00000

H 0.44093 -1.08477 0.00022

H -0.44688 2.48020 -0.00005

C 1.44185 1.59006 0.00003

H 1.86464 2.59465 0.00004

C 2.41107 0.56214 0.00000

H 3.44465 0.90976 -0.00003

S 2.24629 -1.11480 -0.00001

SSe1

C 0.10622 1.61866 0.00000

Se 1.07510 -0.11260 0.00000

H 0.41468 2.18044 0.88848

H 0.41469 2.18044 -0.88848

C -1.37329 1.35282 0.00000

H -2.04259 2.21044 0.00001

C -1.87384 0.11284 -0.00000

H -2.93953 -0.09777 -0.00001

S -0.84721 -1.32193 0.00000

SSe2

C -0.55791 1.25392 0.00005

Se -1.41423 -0.32113 -0.00001

H 0.58770 -1.12426 0.00009

H -1.21134 2.12654 0.00009

C 0.81796 1.58459 0.00000

H 1.04370 2.64884 -0.00001

C 1.91450 0.75148 -0.00004

H 2.89993 1.21152 -0.00011

S 1.98229 -0.96776 0.00002

SSe3

C -0.42130 1.33400 0.00002
 Se -1.27064 -0.31383 -0.00002
 H -2.61679 0.31689 0.00039
 H -1.09754 2.18200 0.00004
 C 0.91973 1.58445 -0.00001
 H 1.22411 2.62900 -0.00007
 C 1.95922 0.60579 0.00008
 H 2.97754 1.00062 -0.00036
 S 1.74803 -1.03775 0.00002

SSe4

C -0.35641 0.51512 0.00001
 Se -2.13027 -0.05367 -0.00000
 H -0.30213 1.60258 0.00000
 C 0.79820 -0.19332 0.00002
 H 0.80715 -1.28035 0.00002
 C 2.06221 0.49334 0.00001
 H 1.99708 1.58612 -0.00002
 S 3.54630 -0.21773 -0.00001
 H -1.83771 -1.49090 0.00000

SSe5

C -0.51683 1.28564 0.00003
 Se -1.42274 -0.31662 -0.00001
 H -0.12575 -1.08912 0.00010
 H -1.19701 2.13430 0.00012
 C 0.82261 1.57634 -0.00001
 H 1.06978 2.63603 0.00007
 C 1.94500 0.69753 -0.00014
 H 2.90776 1.21321 0.00026
 S 2.01336 -0.96789 0.00002

SSe6

C 0.63171 1.26951 -0.00016
 Se 1.35735 -0.35217 0.00002
 H -3.16127 -1.05095 0.00010
 H 1.31450 2.11996 -0.00002
 C -0.74438 1.62867 0.00001
 H -0.96887 2.69351 0.00008
 C -1.82640 0.79333 0.00008
 H -2.81594 1.23866 0.00021
 S -1.80525 -0.94853 -0.00005

SSe7

S 1.79717 1.17935 0.00000
 C 1.97318 -0.49444 0.00000
 C 0.98490 -1.50025 0.00000
 C -0.38899 -1.34973 0.00000

Se -1.39858 0.17128 0.00000
 H 1.35499 -2.52294 0.00000
 H -0.97569 -2.26575 0.00000
 H 0.00000 1.01425 0.00000
 H 3.00328 -0.85229 0.00000

OTe1

C 0.50027 -0.00038 -1.42592
 Te 0.52862 0.00007 0.71892
 H 2.31124 0.00026 0.64175
 H 1.45419 -0.00037 -1.93542
 C -0.66002 -0.00001 -2.12352
 H -0.68334 0.00023 -3.20567
 C -1.89772 -0.00002 -1.39496
 H -2.84498 0.00070 -1.95103
 O -1.92256 -0.00022 -0.15841

OTe2

C -1.10968 -0.23366 -1.28673
 Te -0.25577 0.01449 0.77774
 H -1.59864 -1.20170 -1.38583
 H -1.83812 0.54805 -1.49723
 C 0.13157 -0.11805 -2.13895
 H 0.03688 -0.19929 -3.21372
 C 1.33085 0.08077 -1.59205
 H 2.24451 0.16909 -2.16820
 O 1.54234 0.19449 -0.25887

OTe3

C 0.33558 0.00002 -0.83582
 Te 0.29378 -0.00012 1.33370
 H 1.32932 -0.00014 -1.27309
 C -0.72765 0.00020 -1.65084
 H -1.75191 0.00034 -1.29487
 C -0.55442 0.00022 -3.10572
 H 0.50123 0.00008 -3.44846
 O -1.46474 0.00038 -3.90267
 H 2.04173 0.00015 1.43987

OTe4

C 0.21733 0.00022 -0.86576
 Te 0.52298 -0.00025 1.27958
 H 1.14915 0.00044 -1.42597
 C -0.93459 0.00026 -1.54992
 H -1.90706 0.00005 -1.07204
 C -0.93134 0.00059 -3.01555
 H 0.07710 0.00069 -3.47963
 O -1.92858 0.00051 -3.70063
 H -1.19404 0.00130 1.63173

OTe5

C 0.18948 -0.00003 -0.83798
 Te 0.14201 0.00005 1.32254
 H 1.19373 -0.00008 -1.25235
 C -0.83304 -0.00003 -1.70383
 H -1.86724 0.00002 -1.37985
 C -0.60081 -0.00009 -3.16026
 H -1.52261 -0.00008 -3.77471
 O 0.48595 -0.00015 -3.69424
 H -1.60983 -0.00022 1.40143

OTe6

C -0.06812 -0.00016 -0.86153
 Te 0.47929 0.00093 1.23256
 H 0.75960 0.00167 -1.56290
 C -1.31122 -0.00268 -1.36156
 H -2.19408 -0.00458 -0.73129
 C -1.55012 -0.00301 -2.81679
 H -2.61802 -0.00524 -3.11100
 O -0.68563 -0.00113 -3.66452
 H 2.19141 0.00395 0.86754

OTe7

C -0.47713 0.22014 -1.28649
 Te -0.69149 -0.02527 0.79670
 H 1.67953 -0.21362 0.19240
 H -1.40015 0.39466 -1.82866
 C 0.67196 0.19470 -2.08919
 H 0.54771 0.34671 -3.15523
 C 1.97310 -0.00333 -1.69105
 H 2.76986 0.00204 -2.42614
 O 2.41912 -0.21057 -0.47632

OTe8

C -0.59215 -0.00012 -1.26973
 Te -0.58696 0.00112 0.89129
 H 1.13482 -0.00226 1.15339
 H -1.61799 0.00074 -1.62523
 C 0.37625 -0.00171 -2.20496
 H 0.07954 -0.00201 -3.24940
 C 1.81888 -0.00314 -1.97100
 H 2.43400 -0.00398 -2.89148
 O 2.35919 -0.00264 -0.88251

OTe9

C -0.42556 -0.00028 -0.70827
 Te -0.35706 0.00018 1.37577
 H 2.35222 0.00010 -3.42911
 H -1.40536 -0.00084 -1.17756

C 0.67171 -0.00009 -1.59681
 H 1.67809 0.00041 -1.18745
 C 0.50722 -0.00049 -2.94296
 H -0.47016 -0.00098 -3.40760
 O 1.48649 -0.00035 -3.85623

OTe10

C -0.41302 0.00158 -0.70057
 Te -0.35078 -0.00013 1.38339
 H 1.26180 0.00020 -4.68898
 H -1.39346 0.00428 -1.16925
 C 0.68551 -0.00053 -1.58776
 H 1.69615 -0.00332 -1.19682
 C 0.51039 0.00085 -2.93017
 H -0.47804 0.00362 -3.37734
 O 1.55710 -0.00118 -3.77412

OTe11

C -0.60128 1.32883 -0.00053
 Te 1.01557 -0.08125 0.00007
 H -0.51942 -1.20796 -0.00064
 H -0.34423 2.38773 -0.00030
 C -1.94828 1.03458 -0.00005
 H -2.66695 1.85164 0.00005
 C -2.52222 -0.27366 0.00049
 H -3.62000 -0.33503 0.00218
 O -1.90354 -1.37621 -0.00057

OTe12

C -0.67899 0.00010 -0.98609
 Te -0.61670 -0.00002 1.10543
 H 2.28898 0.00001 -3.51019
 H -1.67737 0.00001 -1.40989
 C 0.35051 0.00006 -1.96547
 H 0.04456 0.00007 -3.01007
 C 1.67956 0.00002 -1.70293
 H 2.06765 0.00001 -0.69269
 O 2.65478 -0.00000 -2.61656

OTe13

C -0.78057 0.08057 -0.92405
 Te -0.51044 -0.21948 1.13097
 H 3.21353 0.66922 -2.57408
 H -1.81293 0.04601 -1.25444
 C 0.14354 0.32153 -1.97570
 H -0.24399 0.44678 -2.98184
 C 1.48351 0.40736 -1.81583
 H 1.94559 0.29313 -0.84083
 O 2.29522 0.63761 -2.85822

OTe14

C -0.52981 0.00075 -1.23295
 Te -0.68754 -0.00009 0.85176
 H 3.36402 -0.00019 -0.62277
 H -1.48564 -0.00016 -1.74536
 C 0.57383 0.00022 -2.12188
 H 0.34775 0.00003 -3.18275
 C 1.90384 -0.00012 -1.84825
 H 2.62415 -0.00043 -2.65890
 O 2.40182 0.00003 -0.60792

OTe15

C -0.72749 1.25871 -0.00703
 Te 1.07411 -0.09298 -0.01613
 H -0.10528 0.73064 1.18482
 H -0.43942 2.30737 0.00326
 C -2.07211 0.98907 -0.05169
 H -2.76535 1.82837 -0.08738
 C -2.65666 -0.34482 -0.03495
 H -3.76356 -0.38414 -0.08900
 O -2.00531 -1.38313 0.04862

OSe1

C -0.01664 1.16963 0.00025
 Se 1.18429 -0.16407 -0.00003
 H -0.64135 -1.24728 0.00051
 H 0.38747 2.18201 0.00024
 C -1.42461 1.09128 -0.00007
 H -1.99455 2.01535 -0.00097
 C -2.15125 -0.08096 -0.00003
 H -3.23925 -0.06656 0.00075
 O -1.65289 -1.29809 -0.00006

OSe2

C -0.14665 1.21049 -0.00001
 Se 1.08683 -0.18513 0.00000
 H 2.24160 0.73366 0.00004
 H 0.28172 2.20689 0.00000
 C -1.49293 1.06032 -0.00000
 H -2.13370 1.93745 -0.00001
 C -2.11028 -0.25557 0.00002
 H -3.21610 -0.29586 -0.00002
 O -1.45334 -1.29738 -0.00001

OSe3

C 0.16524 0.43252 0.00001
 Se -1.64577 -0.01133 -0.00001
 H 0.29158 1.51521 0.00001
 C 1.27029 -0.33646 0.00002

H 1.24698 -1.42284 0.00004
 C 2.58183 0.31799 0.00004
 H 2.55190 1.43005 -0.00005
 O 3.65216 -0.26951 -0.00003
 H -1.45553 -1.46536 0.00001

OSe4

C -0.16282 0.47419 -0.00001
 Se 1.61687 -0.10113 0.00000
 H -0.29311 1.55408 0.00000
 C -1.25606 -0.31103 -0.00001
 H -1.21625 -1.39732 -0.00001
 C -2.57854 0.31950 -0.00001
 H -2.56758 1.43204 0.00001
 O -3.63861 -0.28604 0.00001
 H 2.19683 1.24185 0.00002

OSe5

C 0.08036 1.16444 -0.00009
 Se -1.21930 -0.15850 0.00001
 H -0.23879 -1.25408 -0.00007
 H -0.36778 2.15564 0.00017
 C 1.43483 1.08679 0.00001
 H 1.99413 2.01933 0.00013
 C 2.22953 -0.13318 -0.00007
 H 3.32675 0.01963 0.00028
 O 1.78421 -1.28247 0.00002

OSe6

C -0.29483 -0.19490 -0.00003
 Se 1.56177 -0.08328 0.00000
 H -0.63683 -1.22879 -0.00005
 C -1.23638 0.76805 -0.00000
 H -0.99541 1.82806 0.00002
 C -2.65888 0.38455 -0.00004
 H -3.37433 1.23249 0.00007
 O -3.07419 -0.76602 0.00003
 H 1.64051 1.38177 0.00005

OSe7

C -0.29740 -0.22889 0.00017
 Se 1.55305 0.00692 -0.00002
 H -0.64620 -1.25822 0.00007
 C -1.22383 0.74821 0.00008
 H -0.96749 1.80493 0.00003
 C -2.65183 0.38780 -0.00004
 H -3.35412 1.24630 -0.00020
 O -3.08434 -0.75653 -0.00004
 H 1.87721 -1.41864 -0.00002

OSe8

C 0.07272 1.21507 0.00001
 Se -1.15147 -0.15190 0.00000
 H 0.14316 -1.10074 -0.00003
 H -0.34506 2.21926 0.00003
 C 1.43986 1.08034 -0.00001
 H 2.06165 1.97023 -0.00001
 C 2.11016 -0.17939 0.00000
 H 3.20976 -0.17405 0.00002
 O 1.54302 -1.30579 0.00000

OSe9

C -0.01591 0.50349 0.00002
 Se -1.68790 -0.07516 -0.00000
 H 3.52237 -1.17136 0.00000
 H 0.14158 1.58478 -0.00001
 C 1.18485 -0.26309 0.00001
 H 1.12163 -1.34997 0.00001
 C 2.38578 0.37224 -0.00000
 H 2.46919 1.45503 -0.00001
 O 3.60067 -0.20485 -0.00001

OSe10

C -0.01498 0.49057 0.00008
 Se -1.69383 -0.06768 -0.00002
 H 4.29792 0.25081 -0.00008
 H 0.15311 1.57073 -0.00005
 C 1.17618 -0.29049 0.00007
 H 1.12086 -1.37522 0.00009
 C 2.37820 0.33717 0.00001
 H 2.45455 1.42340 -0.00004
 O 3.54093 -0.34898 -0.00004

OSe11

C -0.17300 0.99362 -0.00056
 Se -1.46879 -0.21825 0.00007
 H 3.68595 0.31029 0.00068
 H -0.48934 2.03802 0.00086
 C 1.25224 0.84580 -0.00002
 H 1.84635 1.76006 0.00058
 C 1.88904 -0.35320 -0.00024
 H 1.34331 -1.29146 -0.00087
 O 3.21786 -0.53921 0.00015

OSe12

C -0.18731 1.00722 -0.00026
 Se -1.45969 -0.23224 0.00003
 H 3.52671 -1.29051 -0.00039
 H -0.52762 2.04368 0.00077

C 1.23971 0.88776 -0.00016
 H 1.83256 1.79919 0.00034
 C 1.88499 -0.30312 -0.00016
 H 1.33149 -1.24012 -0.00031
 O 3.23026 -0.37092 0.00023

OSe13

C -0.08227 1.12326 0.00001
 Se -1.25203 -0.20795 -0.00000
 H 2.57954 -1.79670 0.00000
 H -0.50278 2.13044 0.00002
 C 1.34728 1.13041 -0.00000
 H 1.82601 2.10680 -0.00001
 C 2.21106 0.07990 0.00000
 H 3.28527 0.25710 -0.00001
 O 1.81559 -1.20358 0.00000

OSe14

C -0.44569 1.40112 0.00001
 Se 0.93100 -0.01792 -0.00000
 H -0.33552 2.02616 0.89224
 H -0.33550 2.02619 -0.89219
 C -1.72595 0.59964 -0.00001
 H -2.68973 1.09604 -0.00001
 C -1.61337 -0.73315 -0.00000
 H -2.43014 -1.44789 -0.00002
 O -0.39413 -1.33709 0.00001

Apéndice B

Estructuras estudiadas en el capítulo 4.

OSeaH+

C -0.00895 1.15192 -0.00017
 Se -1.20481 -0.22403 0.00002
 H -2.40438 0.61167 -0.00021
 H -0.46051 2.14067 0.00023
 C 1.37741 1.12892 0.00002
 H 1.87289 2.09480 0.00027
 C 2.25015 0.03983 -0.00003
 H 3.32337 0.21724 0.00020
 O 1.98457 -1.23598 -0.00002
 H 1.04387 -1.48348 -0.00007

OSebH+

C -0.00795 1.10912 0.00013
 Se -1.28112 -0.17053 -0.00003
 H -0.39936 -1.34023 0.00016
 H -0.48163 2.09039 0.00016
 C 1.38768 1.13822 0.00006
 H 1.85035 2.12002 0.00044
 C 2.26565 0.07304 -0.00040
 H 3.34050 0.24706 -0.00022
 O 1.84982 -1.17734 0.00019
 H 2.57733 -1.82297 0.00027

OSecdH+

C -0.01307 1.17679 0.00009
 Se 1.15037 -0.21420 -0.00002
 H -2.24356 -1.93049 0.00006
 H 0.44199 2.16319 0.00009
 C -1.40702 1.13774 -0.00002
 H -1.93874 2.08309 -0.00006
 C -2.17855 -0.00764 -0.00006
 H -3.26605 0.03991 -0.00012
 O -1.60720 -1.19434 0.00007
 H 2.34299 0.64038 0.00008

OSeCH+(1)

C 0.43175 1.36446 -0.03865
 Se -0.91451 -0.00769 -0.02637
 H -1.15369 -0.01097 1.44762
 H 0.15504 2.40883 -0.10334
 C 1.62989 0.78547 -0.00614
 C 1.68721 -0.70747 0.08409
 O 0.33802 -1.24447 -0.12986
 H 2.55032 1.36508 -0.01947
 H 2.03737 -1.04002 1.06988
 H 2.30691 -1.16029 -0.69520

OSeCH+(2)

C 0.07115 1.16130 -0.00000
 Se -1.09528 -0.17418 0.00000
 H -2.26647 0.73529 -0.00002
 C 1.54023 1.03935 0.00000
 C 2.08215 -0.37810 -0.00000
 O 1.32749 -1.32837 -0.00000
 H 3.17768 -0.49991 0.00000
 H -0.33090 2.17203 -0.00000
 H 1.93912 1.60316 -0.86323
 H 1.93911 1.60316 0.86323

OSeCH+(3)

C -0.20176 1.22087 0.01722
 Se 1.10673 -0.18468 -0.01537
 H 2.20547 0.79820 0.07939
 C -1.60626 0.98671 -0.07793
 C -2.13766 -0.37873 -0.00444
 O -1.32375 -1.30009 0.02956
 H -2.27814 1.84318 -0.12363
 H -3.22288 -0.54377 0.01874
 H -0.20603 1.44761 1.13230
 H 0.13671 2.16146 -0.42954

OSea-

C 0.01353 1.06738 0.00001
 Se -1.30023 -0.20034 0.00000
 H -0.38184 2.08805 -0.00002
 C 1.39936 1.05451 -0.00001
 H 1.88799 2.03185 0.00001
 C 2.32666 -0.04290 -0.00001
 H 3.39533 0.30313 0.00003
 O 2.10863 -1.26067 0.00000

OSeb-

C 0.22677 -0.22093 -0.00005
 Se -1.59317 -0.03945 0.00001
 H 0.60058 -1.24556 -0.00013
 C 1.21714 0.73821 -0.00002
 H 0.96280 1.79673 0.00005
 C 2.61032 0.39167 -0.00006
 H 3.29560 1.27599 0.00017
 O 3.12292 -0.74244 0.00005

TSa-b-

C -0.06328 0.61748 0.56292
 Se 1.40426 -0.15508 -0.08417
 H 0.00806 0.84032 1.63733
 C -1.29230 0.96611 -0.12793
 H -1.36852 1.98093 -0.51993

C -2.40453 0.12767 -0.24406
 H -3.25259 0.62062 -0.78508
 O -2.57139 -1.05460 0.17300

OSeC-(1)

C -0.31621 1.23684 0.00021
 Se 0.99790 -0.13808 -0.00004
 H 2.12053 0.90416 0.00009
 H 0.07814 2.24654 0.00017
 C -1.62812 0.94907 -0.00007
 C -2.14154 -0.49929 -0.00019
 O -1.15595 -1.29114 0.00021
 H -2.36442 1.75332 -0.00016

OSeC-(2)

C -0.09678 1.12954 -0.19028
 Se 1.37581 -0.26427 -0.00219
 H 2.36047 0.62897 0.62519
 H 0.38124 2.04771 -0.52404
 C -1.37587 0.94058 -0.02147
 C -2.32844 0.00557 0.38297
 H -2.54494 0.06152 1.48124
 O -3.02099 -0.77589 -0.31690

OSeC-(3)

C -0.04504 1.36677 -0.00007
 Se 1.08234 -0.17424 0.00001
 H 2.34024 0.60766 0.00008
 C -1.40411 1.09909 -0.00001
 C -2.09090 -0.16402 0.00005
 O -1.57673 -1.29615 -0.00006
 H -2.07583 1.96580 0.00003
 H -3.20996 -0.09109 0.00023

SSeaH+

C 0.58019 1.25024 -0.00001
 Se 1.43114 -0.36250 -0.00000
 H 2.78471 0.19762 0.00001
 H 1.25793 2.09968 0.00008
 C -0.76904 1.57850 0.00001
 H -0.97303 2.64595 0.00003
 C -1.91424 0.78109 -0.00001
 H -2.86282 1.31662 -0.00005
 S -2.20669 -0.88986 0.00000
 H -0.93998 -1.35624 0.00007

SSebH+

C -0.54344 1.20569 -0.00005
 Se -1.53586 -0.31056 -0.00003
 H -0.45486 -1.30274 0.00068

H -1.22717 2.05435 0.00086
 C 0.80293 1.56517 -0.00004
 H 0.98052 2.63732 0.00033
 C 1.95805 0.79302 -0.00011
 H 2.90173 1.33250 -0.00022
 S 2.08036 -0.91008 0.00004
 H 3.42825 -0.98431 -0.00005

SSecdH+

C -0.55303 1.28889 -0.00002
 Se -1.33954 -0.35303 0.00000
 H 3.17839 -1.15303 0.00002
 H -1.24612 2.12522 -0.00001
 C 0.79969 1.61551 0.00000
 H 1.02828 2.67739 0.00002
 C 1.90004 0.76518 0.00001
 H 2.88709 1.21984 0.00004
 S 1.84540 -0.94082 -0.00001
 H -2.70998 0.16943 0.00000

SSea-

C -0.54430 1.18832 0.00000
 Se -1.52724 -0.33581 -0.00000
 H -1.16131 2.09164 0.00010
 C 0.81729 1.50838 -0.00000
 H 1.01646 2.58346 0.00010
 C 1.98651 0.72149 -0.00010
 H 2.89771 1.33282 0.00017
 S 2.22602 -0.94372 0.00002

SSeb-

C -0.18438 -0.11900 0.00086
 Se -1.99720 -0.11289 -0.00013
 H 0.30158 -1.09455 0.00095
 C 0.69364 0.95993 0.00026
 H 0.27891 1.96755 -0.00033
 C 2.09653 0.83396 0.00012
 H 2.63038 1.79049 -0.00099
 S 3.06619 -0.55466 -0.00017

TSa-b-

C 0.35717 0.69804 0.61562
 Se 1.67372 -0.24855 -0.09531
 H 0.43704 0.86085 1.69742
 C -0.76009 1.35669 -0.06270
 H -0.61567 2.42229 -0.26623
 C -1.96636 0.77642 -0.32269
 H -2.69856 1.42911 -0.81167
 S -2.48835 -0.82804 0.07748

OTeaH+

C -0.56133 1.20705 0.09954
 Te 1.08047 -0.13487 -0.02619
 H 2.17872 1.11199 0.46355
 H -0.22801 2.23286 0.25798
 C -1.94582 1.09142 -0.03492
 H -2.51387 2.01686 -0.09186
 C -2.73128 -0.05516 -0.09337
 H -3.79774 0.02039 -0.29166
 O -2.36552 -1.30227 0.09258
 H -1.46857 -1.41032 0.45562

OTebH+

C 0.54796 1.20163 0.00005
 Te -1.11352 -0.08566 -0.00001
 H -0.24531 -1.58475 0.00071
 H 0.19705 2.23609 -0.00026
 C 1.94654 1.10648 0.00009
 H 2.50851 2.03652 0.00012
 C 2.72137 -0.03582 -0.00006
 H 3.80766 0.03381 -0.00009
 O 2.18589 -1.24393 -0.00001
 H 2.85288 -1.94980 -0.00016

OTecdH+

C 0.58029 1.28901 0.00023
 Te -0.98182 -0.11553 -0.00008
 H 2.23066 -2.09467 0.00035
 H 0.26495 2.33101 0.00051
 C 1.96732 1.06913 -0.00009
 H 2.64229 1.91950 -0.00017
 C 2.53804 -0.18152 -0.00028
 H 3.61264 -0.34469 -0.00065
 O 1.74360 -1.25399 0.00041
 H -2.15846 1.16850 0.00146

OTea-

C 0.61362 1.19789 -0.00008
 Te -1.10553 -0.10630 0.00000
 H 0.32377 2.25109 0.00012
 C 1.98285 1.03154 0.00002
 H 2.60482 1.93161 0.00004
 C 2.74686 -0.19315 0.00005
 H 3.85439 -0.02062 -0.00009
 O 2.33054 -1.35651 -0.00002

OTeb-

C -0.78777 -0.22627 0.00006
 Te 1.35915 -0.02300 -0.00001

H -1.16449 -1.25083 0.00003
 C -1.77953 0.72333 0.00002
 H -1.53727 1.78612 -0.00001
 C -3.18635 0.38845 0.00000
 H -3.86501 1.27643 -0.00007
 O -3.69836 -0.74114 -0.00002

TSa-b-

C -0.60706 0.76978 0.57830
 Te 1.19299 -0.10117 -0.04973
 H -0.58043 1.07438 1.63304
 C -1.83419 0.97490 -0.16667
 H -1.95326 1.92654 -0.68702
 C -2.87713 0.04489 -0.27686
 H -3.72422 0.43489 -0.89612
 O -2.98343 -1.11406 0.21592

STeaH+

C -0.03719 1.41916 0.00006
 Te 1.30242 -0.21709 -0.00001
 H 2.66636 0.85346 0.00007
 H 0.50483 2.36470 0.00012
 C -1.42461 1.59204 0.00001
 H -1.75937 2.62756 -0.00001
 C -2.47182 0.67534 -0.00006
 H -3.47888 1.08951 -0.00018
 S -2.55149 -1.02778 0.00001
 H -1.23313 -1.32117 0.00032

STebH+

C 0.04753 1.38954 -0.00001
 Te -1.36437 -0.17327 0.00000
 H -0.22393 -1.48004 -0.00003
 H -0.49876 2.33570 0.00000
 C 1.43375 1.58760 -0.00001
 H 1.74839 2.62941 -0.00001
 C 2.49348 0.68947 0.00000
 H 3.49280 1.11608 0.00004
 S 2.42630 -1.02244 -0.00000
 H 3.75948 -1.23198 0.00002

STecdH+

C -0.08392 1.47209 0.00007
 Te 1.20970 -0.19587 -0.00004
 H -3.34132 -1.54476 -0.00003
 H 0.45626 2.41792 0.00015
 C -1.47860 1.60588 -0.00003
 H -1.86870 2.62123 -0.00007
 C -2.43752 0.60546 -0.00009

H -3.48744 0.88355 -0.00025
 S -2.07832 -1.07209 0.00009
 H 2.59033 0.86023 0.00120

STea-

C -0.10447 1.40858 -0.00021
 Te 1.32856 -0.18195 0.00001
 H 0.38831 2.38270 0.00036
 C -1.49064 1.53816 0.00000
 H -1.85933 2.56903 0.00016
 C -2.52772 0.57440 0.00003
 H -3.52832 1.02301 0.00019
 S -2.45931 -1.10251 -0.00001

STeb-

C -0.40072 -0.09725 0.00004
 Te 1.73482 -0.06941 -0.00000
 H -0.87274 -1.08096 0.00002
 C -1.30124 0.95534 0.00001
 H -0.91737 1.97644 -0.00001
 C -2.71321 0.81912 0.00000
 H -3.25084 1.77354 -0.00004
 S -3.66742 -0.57017 -0.00001

TSa-b-

C -0.24322 0.84410 0.66583
 Te 1.44179 -0.14873 -0.05980
 H -0.22053 1.05253 1.74108
 C -1.37142 1.40896 -0.08159
 H -1.29956 2.47219 -0.33371
 C -2.49822 0.70989 -0.38338
 H -3.26864 1.24746 -0.94737
 S -2.84422 -0.92599 0.09029

Apéndice C

Estructuras estudiadas en el capítulo 5.

OOa

C -1.12995 0.37135 0.40142
 O -1.48868 -0.77850 -0.35233
 H -1.98614 1.05007 0.35334
 C 0.11276 1.07190 -0.15427
 H -0.04707 1.37128 -1.20143
 C 1.35823 0.22197 -0.11965
 H 2.29848 0.72392 -0.43263
 O 1.37854 -0.94899 0.21326
 H -0.78618 -1.43282 -0.22267
 H -0.96693 0.11284 1.45760
 H 0.32277 2.00330 0.39335

OOc

C -1.05154 0.22978 0.54006
 O -1.62664 -0.56677 -0.49945
 H -1.79928 0.92920 0.93914
 C 0.10917 1.00458 -0.06575
 H -0.19102 1.44657 -1.02463
 C 1.36481 0.18316 -0.27566
 H 2.12623 0.64450 -0.94183
 O 1.58555 -0.88743 0.25042
 H -2.04919 -1.34296 -0.11326
 H -0.68485 -0.39883 1.35995
 H 0.39221 1.85002 0.58097

SSa

C -0.99158 0.68409 0.67836
 S -1.94192 -0.60891 -0.22677
 H -1.75037 1.40565 0.99229
 C 0.07651 1.40315 -0.14518
 H -0.33550 1.72867 -1.11161
 C 1.36379 0.67970 -0.41735
 H 2.04430 1.23877 -1.06795
 S 1.84799 -0.76807 0.15259
 H -0.95198 -1.52290 -0.26925
 H -0.55914 0.24246 1.57931
 H 0.36318 2.33751 0.36904

SSc

C -0.95778 0.61524 0.73054
 S -1.88802 -0.67583 -0.20335
 H -1.67517 1.30634 1.17880
 C 0.07170 1.38228 -0.09822
 H -0.37617 1.76578 -1.02591
 C 1.34429 0.66423 -0.45863
 H 1.95428 1.20407 -1.19011
 S 1.89753 -0.74779 0.13062

H -2.72267 0.17259 -0.83979
 H -0.46461 0.07400 1.54109
 H 0.38293 2.28463 0.45743

SeSea

C -0.93710 1.01721 0.75263
 Se -1.98930 -0.40838 -0.10796
 H -1.69861 1.71884 1.10366
 C 0.04619 1.74499 -0.15508
 H -0.43843 2.04691 -1.09547
 C 1.32479 1.05294 -0.49841
 H 1.94564 1.62105 -1.19495
 Se 1.94609 -0.48163 0.07590
 H -0.84925 -1.31204 -0.27085
 H -0.43589 0.59879 1.62836
 H 0.34233 2.69606 0.32445

SeSec

C -0.94558 1.13206 0.72131
 Se -1.75061 -0.47563 -0.11048
 H -1.76935 1.80561 0.96217
 C 0.06669 1.83855 -0.16909
 H -0.39042 2.13161 -1.12695
 C 1.32087 1.08658 -0.47185
 H 2.01719 1.62785 -1.11595
 Se 1.77133 -0.51242 0.08193
 H -3.10422 0.08920 -0.18871
 H -0.48049 0.80669 1.65440
 H 0.37079 2.78955 0.30352

TeTea

C -0.89572 1.21997 0.81195
 Te -2.30254 -0.31588 -0.06358
 H -1.57553 1.92985 1.29613
 C 0.02317 1.98045 -0.14889
 H -0.52276 2.27819 -1.05780
 C 1.31533 1.34946 -0.56800
 H 1.82707 1.94461 -1.32653
 Te 2.27737 -0.36946 0.04376
 H -1.05897 -1.49221 -0.38441
 H -0.32378 0.73697 1.61012
 H 0.30611 2.94082 0.32276

TeTec

C -0.93729 1.41462 0.75537
 Te -2.03130 -0.38819 -0.06515
 H -1.72974 2.10916 1.04875
 C 0.04306 2.12758 -0.17538
 H -0.44457 2.38508 -1.13129

C 1.34058 1.45447 -0.49148
 H 1.98940 2.07192 -1.11509
 Te 2.05330 -0.40568 0.04480
 H -3.51451 0.53429 -0.21264
 H -0.42985 1.09433 1.67027
 H 0.30707 3.10615 0.26685

OSa

C -1.52764 0.05686 0.46023
 O -1.61124 -1.07381 -0.39569
 H -2.54884 0.43477 0.56455
 C -0.64055 1.17231 -0.09916
 H -0.98509 1.44781 -1.10921
 C 0.83015 0.89609 -0.19542
 H 1.42567 1.76086 -0.50586
 S 1.60718 -0.50862 0.10123
 H -0.75257 -1.52226 -0.36257
 H -1.17325 -0.23083 1.46057
 H -0.76265 2.08648 0.50433

OSb

C -0.50830 0.82173 0.56581
 S -1.68474 -0.37205 -0.19951
 H -1.07636 1.75113 0.65547
 C 0.76360 1.07000 -0.24251
 H 0.53188 1.34053 -1.28218
 C 1.73943 -0.08282 -0.27139
 H 2.64580 0.08249 -0.89315
 O 1.59564 -1.12711 0.33196
 H -0.92976 -1.47002 0.00091
 H -0.26507 0.48086 1.57478
 H 1.31575 1.93134 0.16920

OSc

C -1.44198 -0.01616 0.58008
 O -1.82868 -0.93615 -0.43807
 H -2.32475 0.40827 1.07902
 C -0.56802 1.12383 0.05145
 H -1.06503 1.62329 -0.79364
 C 0.83977 0.77687 -0.36258
 H 1.29924 1.51886 -1.02396
 S 1.72243 -0.51029 0.09539
 H -2.44828 -0.50128 -1.03815
 H -0.88761 -0.60581 1.31343
 H -0.48163 1.90323 0.82791

OSd

C -0.48419 0.67598 0.66310
 S -1.68391 -0.45768 -0.16034

H -1.01632 1.56677 1.00367
 C 0.71534 1.05408 -0.20407
 H 0.41189 1.39906 -1.20095
 C 1.74499 -0.04565 -0.36548
 H 2.51143 0.13684 -1.14959
 O 1.79111 -1.04940 0.31307
 H -2.25892 0.47580 -0.94732
 H -0.14596 0.12901 1.54612
 H 1.25476 1.90418 0.24760

OSea

C -2.01976 -0.10068 0.46499
 O -1.91687 -1.21724 -0.40623
 H -3.08944 0.09963 0.57654
 C -1.33344 1.15508 -0.07741
 H -1.74856 1.40109 -1.06901
 C 0.15169 1.12261 -0.21909
 H 0.58189 2.07691 -0.53228
 Se 1.26456 -0.20822 0.04818
 H -0.98924 -1.50294 -0.39453
 H -1.62077 -0.33956 1.46205
 H -1.58489 2.02039 0.55813

OSeb

C 0.15096 0.91646 0.63140
 Se -1.32706 -0.16064 -0.09107
 H -0.30096 1.89893 0.79073
 C 1.36105 1.04455 -0.28506
 H 1.07378 1.30411 -1.31268
 C 2.25037 -0.17629 -0.32993
 H 3.09557 -0.11928 -1.04945
 O 2.10480 -1.16025 0.36682
 H -0.60515 -1.43148 -0.02433
 H 0.43451 0.51217 1.60472
 H 2.00964 1.87104 0.05425

OSec

C -1.96730 -0.08696 0.56624
 O -2.16133 -1.10864 -0.40908
 H -2.92774 0.21382 1.00907
 C -1.26500 1.15247 0.01128
 H -1.78491 1.51113 -0.89172
 C 0.19508 1.04729 -0.30789
 H 0.57830 1.92942 -0.82713
 Se 1.32919 -0.23800 0.03929
 H -2.80933 -0.80590 -1.05834
 H -1.36271 -0.54450 1.35329
 H -1.37216 1.98026 0.73398

OSed

C 0.16684 0.77334 0.71949
 Se -1.33680 -0.21823 -0.07624
 H -0.23528 1.70514 1.11979
 C 1.32570 1.04192 -0.23378
 H 0.98947 1.36593 -1.22629
 C 2.28667 -0.11647 -0.39821
 H 3.03270 0.00094 -1.21344
 O 2.30416 -1.10126 0.31016
 H -1.88482 0.93200 -0.80275
 H 0.49707 0.15928 1.56024
 H 1.94348 1.87375 0.14834

OTea

C 2.44911 -0.19118 0.48816
 O 2.34595 -1.28373 -0.41649
 H 1.97015 -0.42971 1.44989
 C 1.88118 1.11988 -0.06406
 H 2.21919 1.95153 0.57776
 C 0.39770 1.24872 -0.22204
 H 0.09892 2.25533 -0.52110
 Te -1.12922 -0.11951 0.02647
 H 1.43545 -1.61587 -0.39108
 H 3.51937 -0.05922 0.67513
 H 2.34107 1.31780 -1.04717

OTeb

C 0.69413 0.98341 0.64029
 Te -1.16903 -0.08823 -0.05279
 H 0.35504 2.00599 0.83578
 C 1.88049 1.01301 -0.32340
 H 1.58336 1.25960 -1.35226
 C 2.70834 -0.25111 -0.35945
 H 3.51578 -0.26094 -1.12401
 O 2.56103 -1.19772 0.38620
 H -0.42969 -1.66346 -0.01333
 H 0.98833 0.54847 1.59807
 H 2.59065 1.80830 -0.03363

OTec

C -2.44922 -0.19105 0.48823
 O -2.34631 -1.28361 -0.41657
 H -3.51945 -0.05896 0.67536
 C -1.88116 1.11980 -0.06398
 H -2.34108 1.31810 -1.04703
 C -0.39770 1.24856 -0.22214
 H -0.09910 2.25513 -0.52155
 Te 1.12930 -0.11952 0.02647

H -1.43597 -1.61610 -0.39105
 H -1.97018 -0.42979 1.44986
 H -2.21901 1.95149 0.57787

OTed

C 0.71489 1.24642 0.46330
 Te -1.01904 -0.11890 -0.03924
 H 0.37868 2.26355 0.25099
 C 2.00254 0.95201 -0.30427
 H 1.88236 1.13769 -1.38410
 C 2.48328 -0.47006 -0.15815
 H 3.51139 -0.68516 -0.51513
 O 1.79760 -1.36719 0.29839
 H -2.09045 1.25248 -0.25893
 H 0.89994 1.16934 1.53782
 H 2.82326 1.61248 0.01726

SSea

C -1.62434 0.63342 0.67671
 S -2.26450 -0.83562 -0.23090
 H -2.52238 1.18587 0.96581
 C -0.70846 1.55340 -0.12867
 H -1.18202 1.81974 -1.08622
 C 0.68129 1.09434 -0.42595
 H 1.24229 1.80863 -1.03339
 Se 1.51250 -0.36633 0.07028
 H -1.08474 -1.48915 -0.27655
 H -1.13415 0.29940 1.59528
 H -0.60294 2.51358 0.40714

SSeb

C -0.29140 0.93616 0.74574
 Se -1.58682 -0.27851 -0.10526
 H -0.91498 1.76238 1.09745
 C 0.79850 1.47392 -0.17434
 H 0.37434 1.82988 -1.12368
 C 1.94676 0.55927 -0.49022
 H 2.63753 0.96681 -1.23538
 S 2.27509 -0.89447 0.16849
 H -0.65807 -1.40021 -0.24668
 H 0.13294 0.43700 1.61881
 H 1.25564 2.36891 0.28544

SSec

C -1.56592 0.58514 0.72948
 S -2.23992 -0.85390 -0.20947
 H -2.40303 1.13211 1.16919
 C -0.68986 1.53125 -0.08885
 H -1.20143 1.83583 -1.01405

C 0.68371 1.06461 -0.45521
H 1.19937 1.74969 -1.13215
Se 1.54377 -0.36972 0.05801
H -3.26604 -0.18850 -0.78053
H -0.99100 0.14657 1.54863
H -0.55476 2.47140 0.47552

SSed

C -0.27585 0.90106 0.77742
Se -1.54097 -0.33387 -0.09804
H -0.86961 1.70264 1.21971
C 0.79273 1.47363 -0.14548
H 0.35546 1.85571 -1.07811
C 1.93546 0.56359 -0.50174
H 2.59946 0.97374 -1.26924
S 2.28810 -0.88829 0.14544
H -2.44644 0.71940 -0.56885
H 0.17501 0.32687 1.58925
H 1.25544 2.35605 0.33259

STea

C -2.11604 0.52132 0.71150
S -2.71952 -0.93861 -0.23663
H -3.03114 0.97700 1.09998
C -1.33986 1.56647 -0.09394
H -1.87918 1.78890 -1.02811
C 0.09612 1.31287 -0.43820
H 0.51185 2.12268 -1.04082
Te 1.39412 -0.21906 0.03765
H -1.53225 -1.57531 -0.32022
H -1.53599 0.17404 1.57234
H -1.35660 2.51760 0.46878

STeb

C 0.28587 1.07003 0.76121
Te -1.42285 -0.15904 -0.06077
H -0.20624 1.96931 1.14652
C 1.39112 1.48010 -0.21318
H 0.97775 1.85521 -1.16075
C 2.44625 0.46123 -0.53757
H 3.12300 0.77595 -1.33876
S 2.69928 -0.97868 0.17990
H -0.48294 -1.61135 -0.25025
H 0.69957 0.53279 1.61770
H 1.94924 2.33899 0.20416

STec

C -2.08157 0.48404 0.77487
S -2.67716 -0.87318 -0.33294

H -2.94771 0.94171 1.25903
C -1.33798 1.54365 -0.04089
H -1.92965 1.81673 -0.92861
C 0.07155 1.26211 -0.47797
H 0.43140 2.01353 -1.18289
Te 1.40857 -0.21919 0.03653
H -3.14594 -1.67602 0.64282
H -1.42748 0.06308 1.54446
H -1.30357 2.47117 0.55672

STed

C 0.26998 1.30908 0.65638
Te -1.25760 -0.19712 -0.05846
H -0.27581 2.24965 0.76659
C 1.48252 1.52915 -0.24503
H 1.17910 1.83724 -1.25968
C 2.43257 0.37973 -0.39628
H 3.33813 0.61755 -0.96308
S 2.24097 -1.13543 0.17519
H -2.49347 1.03947 -0.17940
H 0.59619 0.99120 1.64982
H 2.08491 2.37418 0.13250

STea

C -1.49016 0.99061 0.78035
Se -2.43984 -0.50623 -0.11442
H -2.30417 1.59587 1.18625
C -0.60614 1.85295 -0.11912
H -1.14654 2.10467 -1.04494
C 0.75780 1.36475 -0.50104
H 1.25334 2.05858 -1.18264
Te 1.84324 -0.30355 0.04032
H -1.28236 -1.41194 -0.13115
H -0.93228 0.57342 1.62241
H -0.45092 2.82614 0.38259

STeb

C -0.33273 1.17443 0.79536
Te -1.87342 -0.23806 -0.06243
H -0.93607 1.96738 1.24997
C 0.66948 1.80100 -0.17537
H 0.17365 2.16375 -1.08825
C 1.85845 0.98774 -0.58425
H 2.45410 1.44749 -1.37555
Se 2.41220 -0.55359 0.08026
H -0.73947 -1.52128 -0.37067
H 0.18270 0.65174 1.60457
H 1.09702 2.71314 0.28301

STec

C -1.49426 1.03751 0.77825
Se -2.25879 -0.57657 -0.10132
H -2.34010 1.61224 1.15872
C -0.61210 1.90579 -0.11466
H -1.14897 2.16416 -1.04108
C 0.74596 1.39908 -0.49708
H 1.25559 2.08037 -1.18049
Te 1.77012 -0.30690 0.03981
H -3.45940 0.12198 -0.59086
H -0.93614 0.65416 1.63595
H -0.45564 2.87528 0.39335

STed

C -0.38180 1.45542 0.69074
Te -1.60032 -0.29414 -0.06398
H -1.10041 2.26308 0.85302
C 0.73891 1.95046 -0.21965
H 0.35012 2.23317 -1.21343
C 1.89733 1.03436 -0.44309
H 2.72357 1.47366 -1.00519
Se 2.04639 -0.64893 0.08243
H -3.05078 0.69133 -0.12512
H 0.02758 1.16860 1.66276
H 1.16248 2.88744 0.18446

Apéndice D

Estructuras estudiadas en el capítulo 6.

OOo

C 1.31505 0.96437 -0.00770
 C 2.56008 0.15851 0.15979
 C 2.50300 -1.21218 0.09302
 C 1.24455 -1.83660 -0.00385
 C -0.00715 -1.12704 -0.04887
 C 0.02367 0.25832 0.03538
 H 3.49278 0.71487 0.18905
 H 3.40291 -1.81810 0.13164
 H 1.20474 -2.92428 0.00788
 C -1.25068 -1.87145 -0.12891
 C -1.24107 1.04273 0.07576
 C -2.54434 0.24445 0.13246
 C -2.43602 -1.22554 -0.09084
 H -1.20217 -2.94852 -0.25498
 H -3.36251 -1.77968 -0.21658
 H -3.28772 0.70766 -0.52930
 O -1.23444 2.25707 0.06652
 O 1.44542 2.14995 -0.28839
 H -2.93850 0.41856 1.14991

OOm

C -1.32682 0.94866 0.04975
 C -2.55922 0.13611 -0.12920
 C -2.47209 -1.22967 -0.11236
 C -1.19739 -1.84072 -0.03013
 C 0.03356 -1.12256 0.04640
 C -0.00923 0.25162 -0.01550
 H -3.50151 0.67619 -0.12725
 H -3.35905 -1.85321 -0.16621
 H -1.14725 -2.92732 -0.08146
 C 1.33801 -1.86888 0.08215
 C 1.23550 1.08831 -0.12254
 C 2.50287 0.35306 0.00663
 C 2.54545 -0.99056 0.08679
 H 1.39783 -2.56651 -0.76916
 H 3.50691 -1.49530 0.14128
 H 3.40145 0.96142 0.02331
 O 1.16003 2.29756 -0.25853
 O -1.43456 2.12432 0.36322
 H 1.35398 -2.52252 0.96999

OOp

C 1.29441 0.99874 0.03010
 C 2.50724 0.15965 0.14986
 C 2.48617 -1.22117 0.03267
 C 1.25750 -1.86787 -0.08635

C 0.01748 -1.13784 -0.07608
 C 0.01549 0.29455 -0.00615
 H 3.44221 0.70466 0.25529
 H 3.40732 -1.79510 0.05097
 H 1.21908 -2.95215 -0.15158
 C -1.16175 -1.86155 -0.09141
 C -1.22443 1.06571 0.02444
 C -2.42239 0.27800 0.20463
 C -2.46086 -1.17846 0.03837
 H -1.15270 -2.94440 -0.17995
 H -3.02743 -1.61545 0.88680
 H -3.35428 0.82131 0.34717
 O -1.33116 2.28553 -0.15715
 O 1.42329 2.22147 -0.05788
 H -3.12451 -1.45346 -0.80888

OO1

C 1.28198 0.92464 0.00000
 C 2.50963 0.09613 0.00000
 C 2.44103 -1.26959 0.00000
 C 1.17340 -1.91580 0.00000
 C -0.03712 -1.19709 0.00000
 C 0.00000 0.22679 0.00000
 H 3.45494 0.63129 0.00000
 H 3.34360 -1.87228 0.00000
 H 1.13883 -3.00274 0.00000
 C -1.27856 -1.87991 0.00000
 C -1.20398 0.94571 0.00000
 C -2.44964 0.23061 0.00000
 C -2.47833 -1.15327 0.00000
 H -1.29564 -2.96586 0.00000
 H -3.42951 -1.67486 0.00000
 H -3.36384 0.81696 0.00000
 O -1.26907 2.26133 0.00000
 O 1.36206 2.16258 0.00000
 H -0.34267 2.62694 0.00000

OO2

C 1.31936 0.93183 0.00000
 C 2.52906 0.05847 0.00000
 C 2.44432 -1.30473 0.00000
 C 1.16285 -1.90935 0.00000
 C -0.04023 -1.17139 0.00000
 C 0.00000 0.25708 0.00000
 H 3.48023 0.58358 0.00000
 H 3.33271 -1.92816 0.00000
 H 1.09819 -2.99526 0.00000

C -1.27040 -1.87270 0.00000
 C -1.21540 0.95695 0.00000
 C -2.44148 0.22620 0.00000
 C -2.46989 -1.16052 0.00000
 H -1.27271 -2.95831 0.00000
 H -3.42088 -1.68234 0.00000
 H -3.37665 0.78239 0.00000
 O -1.20616 2.28839 0.00000
 O 1.47600 2.14586 0.00000
 H -2.10878 2.65312 0.00000

OO3

C -1.25627 1.05789 -0.04752
 C -2.51100 0.25313 -0.06218
 C -2.50957 -1.11095 -0.00299
 C -1.27541 -1.82415 0.03750
 C -0.04593 -1.17756 0.15650
 C 0.00415 0.30389 0.44511
 H -3.42972 0.82052 -0.18601
 H -3.43889 -1.66883 -0.06719
 H -1.29299 -2.90485 -0.08552
 C 1.12495 -1.90037 -0.07168
 C 1.34471 0.97954 0.11124
 C 2.50513 0.08556 -0.14278
 C 2.39826 -1.27541 -0.19576
 H 1.05621 -2.97652 -0.21477
 H 3.27234 -1.89301 -0.37860
 H 3.45767 0.59082 -0.27928
 O 1.49350 2.18184 0.13271
 O -1.27147 2.22821 -0.34512
 H -0.07500 0.40205 1.54594

OO4

C 1.04275 0.97958 0.04006
 C 2.34594 0.49223 -0.11067
 C 2.53249 -0.91305 -0.07051
 C 1.47815 -1.81143 0.04068
 C 0.15202 -1.29604 0.17167
 C 0.02144 0.09746 0.26612
 H 3.18647 1.15754 -0.27803
 H 3.54219 -1.29335 -0.18550
 H 1.65324 -2.88106 -0.01032
 C -1.06309 -1.97443 -0.03886
 C -1.23153 0.85534 0.37754
 C -2.41196 0.08283 -0.11122
 C -2.30982 -1.28397 -0.19035
 H -1.05853 -3.05360 -0.17991

H -3.19280 -1.87395 -0.41436
 H -3.36419 0.58745 -0.25029
 O -0.90760 2.11227 -0.23944
 O 0.57839 2.25758 -0.05859
 H -1.47098 1.02689 1.45596

OO5

C 1.26342 1.04729 0.03956
 C 2.36512 0.17679 -0.41135
 C 2.36001 -1.21835 -0.30182
 C 1.23591 -1.86914 0.15762
 C 0.00028 -1.10761 0.49441
 C -0.00009 0.33951 0.22739
 H 3.24679 0.69614 -0.78190
 H 3.24933 -1.78673 -0.55905
 H 1.23795 -2.94172 0.33099
 C -1.23484 -1.86971 0.15662
 C -1.26405 1.04676 0.04011
 C -2.36529 0.17589 -0.41118
 C -2.35924 -1.21927 -0.30256
 H -1.23629 -2.94239 0.32934
 H -3.24814 -1.78811 -0.56028
 H -3.24732 0.69490 -0.78132
 O -1.42498 2.25976 0.14226
 O 1.42385 2.26042 0.14103
 H -0.00058 -1.10638 1.62303

SSo

C -0.62469 1.17658 -0.00018
 C -0.14464 2.48638 -0.00003
 C 1.23884 2.67439 -0.00007
 C 2.15076 1.60359 -0.00011
 C 1.70162 0.28906 -0.00010
 C 0.28149 0.07428 -0.00011
 H -0.81773 3.33666 0.00008
 H 1.62342 3.69002 0.00010
 H 3.21659 1.80879 -0.00003
 C 2.57040 -0.87434 0.00004
 C -0.26235 -1.20835 0.00001
 C 0.60178 -2.43443 0.00013
 C 2.07337 -2.12408 0.00036
 H 3.64335 -0.70823 -0.00022
 H 2.73748 -2.98322 0.00019
 H 0.35614 -3.06233 -0.87096
 S -1.97097 -1.31279 -0.00032
 S -2.31866 0.75041 0.00033
 H 0.35528 -3.06219 0.87098

SSm

C -0.63351 1.16317 0.00005
 C -0.15948 2.47590 -0.00004
 C 1.22057 2.67150 -0.00017
 C 2.13194 1.59940 -0.00014
 C 1.68015 0.28935 0.00006
 C 0.27570 0.07417 0.00009
 H -0.83765 3.32237 -0.00003
 H 1.60370 3.68746 -0.00031
 H 3.19787 1.80773 -0.00026
 C 2.59333 -0.91056 0.00036
 C -0.27017 -1.22954 -0.00003
 C 0.56305 -2.39873 -0.00026
 C 1.90848 -2.23737 -0.00019
 H 3.27216 -0.87175 0.86823
 H 2.54712 -3.11696 -0.00036
 H 0.11432 -3.38642 -0.00058
 S -1.97965 -1.33089 0.00002
 S -2.33481 0.73371 0.00006
 H 3.27355 -0.87138 -0.86633

SSp

C -0.51459 1.19330 0.00040
 C 0.09890 2.45073 0.00024
 C 1.50618 2.56921 -0.00005
 C 2.31303 1.45279 -0.00010
 C 1.71987 0.15092 -0.00011
 C 0.27759 0.03444 -0.00020
 H -0.50807 3.35135 0.00030
 H 1.94622 3.56098 -0.00018
 H 3.39463 1.54263 -0.00027
 C 2.46042 -1.01591 -0.00024
 C -0.38188 -1.24048 -0.00005
 C 0.34539 -2.39746 0.00001
 C 1.82662 -2.34076 0.00023
 H 3.54716 -0.97088 -0.00073
 H 2.23408 -2.91371 0.85774
 H -0.12752 -3.37397 0.00007
 S -2.14949 -1.17144 -0.00010
 S -2.26491 0.95759 -0.00004
 H 2.23468 -2.91550 -0.85552

SS1

C 1.30471 -0.45443 0.00000
 C 2.49137 0.38281 0.00000
 C 2.44541 1.75739 0.00000
 C 1.19178 2.37935 0.00000

C -0.00955 1.63895 0.00000
 C 0.00000 0.19375 0.00000
 H 3.44611 -0.13315 0.00000
 H 3.35649 2.34613 0.00000
 H 1.13009 3.46451 0.00000
 C -1.21392 2.37689 0.00000
 C -1.27404 -0.44826 0.00000
 C -2.46532 0.34659 0.00000
 C -2.44662 1.72800 0.00000
 H -1.16542 3.46192 0.00000
 H -3.37376 2.29088 0.00000
 H -3.41912 -0.17392 0.00000
 S -1.63621 -2.14803 0.00000
 S 1.64864 -2.10846 0.00000
 H -0.31608 -2.55878 0.00000

SS2

C -1.31250 -0.40089 0.00000
 C -2.48662 0.44757 0.00000
 C -2.40744 1.82298 0.00000
 C -1.14099 2.42041 0.00000
 C 0.05037 1.66043 0.00000
 C 0.00000 0.22315 0.00000
 H -3.45009 -0.05207 0.00000
 H -3.30436 2.43313 0.00000
 H -1.06041 3.50456 0.00000
 C 1.28133 2.35297 0.00000
 C 1.23157 -0.48408 0.00000
 C 2.44699 0.25913 0.00000
 C 2.47867 1.64582 0.00000
 H 1.28146 3.43894 0.00000
 H 3.43076 2.16571 0.00000
 H 3.38991 -0.27916 0.00000
 S 1.34270 -2.23781 0.00000
 S -1.58259 -2.05353 0.00000
 H 2.70278 -2.23469 0.00000

SS3

C 0.44812 1.25500 0.01820
 C -0.23759 2.43124 -0.12578
 C -1.66254 2.41277 -0.08914
 C -2.41552 1.25259 0.00687
 C -1.77876 0.00001 0.08285
 C -0.30067 -0.00001 0.32385
 H 0.27969 3.36870 -0.30027
 H -2.18022 3.36279 -0.18951
 H -3.49827 1.29914 -0.04929

C -2.41553 -1.25254 0.00686
 C 0.44810 -1.25500 0.01818
 C -0.23762 -2.43125 -0.12566
 C -1.66255 -2.41276 -0.08905
 H -3.49827 -1.29913 -0.04936
 H -2.18024 -3.36278 -0.18936
 H 0.27966 -3.36872 -0.30007
 S 2.18655 -1.08580 -0.01665
 S 2.18661 1.08577 -0.01642
 H -0.28554 -0.00005 1.44396

SS4

C 0.37885 -1.24307 0.10051
 C -0.35006 -2.43017 -0.03067
 C -1.75897 -2.39612 -0.11827
 C -2.44523 -1.19618 -0.10954
 C -1.71632 0.01970 0.03127
 C -0.30441 -0.03513 0.18620
 H 0.16468 -3.38470 -0.08985
 H -2.29930 -3.33044 -0.22928
 H -3.52407 -1.16835 -0.22666
 C -2.30123 1.29397 -0.08129
 C 0.50016 1.19532 0.43325
 C -0.19873 2.47196 0.17855
 C -1.55227 2.49864 -0.03584
 H -3.37585 1.36057 -0.24033
 H -2.06843 3.44491 -0.15974
 H 0.36776 3.39648 0.25651
 S 2.12288 0.94022 -0.44328
 S 2.15674 -1.10350 0.18377
 H 0.75063 1.22054 1.51651

SS5

C 0.45069 -1.21317 0.01911
 C -0.23656 -2.42181 -0.07960
 C -1.65646 -2.44902 -0.10948
 C -2.40485 -1.30753 -0.02800
 C -1.74023 0.00015 0.20432
 C -0.26326 0.00002 0.07154
 H 0.31039 -3.35678 -0.15365
 H -2.15214 -3.40846 -0.21896
 H -3.48986 -1.33859 -0.02372
 C -2.40462 1.30787 -0.02792
 C 0.45096 1.21308 0.01907
 C -0.23612 2.42180 -0.07977
 C -1.65604 2.44924 -0.10952
 H -3.48961 1.33920 -0.02352

H -2.15153 3.40878 -0.21898
 H 0.31090 3.35672 -0.15398
 S 2.20942 1.06568 0.00575
 S 2.20926 -1.06599 0.00556
 H -1.85815 0.00033 1.33333

SeSeo

C 0.11156 1.27683 -0.00008
 C 0.72045 2.53046 0.00029
 C 2.11357 2.59997 0.00064
 C 2.91331 1.44725 0.00041
 C 2.33953 0.18214 -0.00000
 C 0.90001 0.08264 -0.00003
 H 0.13035 3.44089 0.00027
 H 2.58962 3.57599 0.00087
 H 3.99443 1.54393 0.00043
 C 3.13081 -1.03473 -0.00057
 C 0.28495 -1.17046 0.00014
 C 1.07177 -2.44826 0.00003
 C 2.55864 -2.24977 -0.00067
 H 4.21181 -0.93258 -0.00093
 H 3.16269 -3.15208 -0.00094
 H 0.78225 -3.05862 -0.87020
 Se -1.55488 -1.24617 0.00042
 Se -1.75458 1.07981 -0.00046
 H 0.78308 -3.05765 0.87124

SeSem

C 0.10878 1.26729 -0.00016
 C 0.71342 2.52361 0.00015
 C 2.10401 2.59796 0.00014
 C 2.90027 1.44248 0.00002
 C 2.32195 0.18298 -0.00001
 C 0.89867 0.08444 -0.00019
 H 0.11934 3.43165 0.00035
 H 2.58027 3.57366 0.00016
 H 3.98217 1.53935 0.00012
 C 3.15482 -1.07335 0.00018
 C 0.27657 -1.18912 -0.00026
 C 1.03645 -2.40597 -0.00042
 C 2.38905 -2.35017 0.00001
 H 3.83619 -1.07459 0.86696
 H 2.96196 -3.27373 0.00013
 H 0.52171 -3.36149 -0.00059
 Se -1.56387 -1.25553 0.00021
 Se -1.76736 1.07197 -0.00012
 H 3.83618 -1.07480 -0.86679

SeSep

C 0.17988 1.24016 0.00024
 C 0.85828 2.46406 0.00015
 C 2.26634 2.53086 0.00009
 C 3.01532 1.37721 -0.00010
 C 2.36103 0.10520 -0.00007
 C 0.90916 0.03735 0.00012
 H 0.29265 3.39166 0.00022
 H 2.74905 3.50249 0.00012
 H 4.10021 1.41058 -0.00018
 C 3.08083 -1.07345 -0.00031
 C 0.23549 -1.23621 0.00013
 C 0.94785 -2.40053 0.00000
 C 2.42767 -2.38558 0.00009
 H 4.16799 -1.04238 -0.00066
 H 2.82008 -2.96748 0.85797
 H 0.45695 -3.36866 -0.00009
 Se -1.66684 -1.21347 0.00001
 Se -1.71841 1.15724 -0.00009
 H 2.82037 -2.96872 -0.85680

SeSe1

C 1.29029 0.18018 0.00000
 C 2.47476 0.99189 0.00000
 C 2.44627 2.37244 0.00000
 C 1.20594 3.00742 0.00000
 C 0.00086 2.27101 0.00000
 C 0.00000 0.82502 0.00000
 H 3.42862 0.47414 0.00000
 H 3.36706 2.94569 0.00000
 H 1.15089 4.09260 0.00000
 C -1.20050 3.01325 0.00000
 C -1.28529 0.19133 0.00000
 C -2.46713 0.99526 0.00000
 C -2.43885 2.37736 0.00000
 H -1.14361 4.09806 0.00000
 H -3.36075 2.94879 0.00000
 H -3.42409 0.48182 0.00000
 Se -1.68400 -1.62461 0.00000
 Se 1.68216 -1.62236 0.00000
 H -0.11372 -1.99485 0.00000

SeSe2

C -0.25227 1.24819 0.03598
 C -0.92208 2.44726 0.10736
 C -2.33988 2.44648 0.12658
 C -3.04935 1.26839 0.06875

C -2.37661 0.01879 0.00261
 C -0.94674 0.01602 0.00206
 H -0.38945 3.39285 0.14016
 H -2.86112 3.39649 0.18413
 H -4.13503 1.27910 0.07651
 C -3.05472 -1.22840 -0.06470
 C -0.29570 -1.23758 -0.03589
 C -0.95371 -2.44182 -0.11605
 C -2.36904 -2.42305 -0.13063
 H -4.14088 -1.22707 -0.07018
 H -2.90695 -3.36321 -0.19146
 H -0.42080 -3.38657 -0.15934
 Se 1.63533 -1.16296 0.09128
 Se 1.67477 1.17627 -0.13682
 H 1.67136 -1.22983 1.59196

SeSe3

C 0.20219 -1.27747 0.01391
 C 0.91212 -2.44035 -0.12329
 C 2.33397 -2.41433 -0.08652
 C 3.06782 -1.24426 0.01056
 C 2.41541 0.00009 0.07934
 C 0.92831 0.00005 0.29985
 H 0.40671 -3.38693 -0.28527
 H 2.86122 -3.35955 -0.18121
 H 4.15177 -1.27324 -0.03538
 C 3.06782 1.24442 0.01066
 C 0.20232 1.27763 0.01406
 C 0.91210 2.44054 -0.12281
 C 2.33398 2.41452 -0.08611
 H 4.15176 1.27344 -0.03536
 H 2.86126 3.35974 -0.18059
 H 0.40665 3.38714 -0.28453
 Se -1.67669 1.20273 -0.00724
 Se -1.67620 -1.20290 -0.00677
 H 0.90260 -0.00006 1.42060

SeSe4

C 0.17818 1.27200 0.11596
 C 0.84591 2.46960 -0.13897
 C 2.24740 2.49355 -0.30876
 C 2.98006 1.32477 -0.26442
 C 2.31621 0.09367 0.00213
 C 0.91046 0.09034 0.23991
 H 0.28671 3.39596 -0.23299
 H 2.73794 3.43925 -0.51439
 H 4.05007 1.32784 -0.44789

C 2.97808 -1.14749 -0.04703
 C 0.21643 -1.17206 0.61448
 C 0.99054 -2.40974 0.48323
 C 2.32314 -2.38465 0.15736
 H 4.04306 -1.15564 -0.27105
 H 2.89218 -3.30576 0.08873
 H 0.49408 -3.34874 0.71411
 Se -1.51179 -1.17377 -0.45519
 Se -1.73077 1.08452 0.27569
 H -0.17568 -1.09850 1.64323

SeSe5

C -0.20551 -1.23337 0.01124
 C -0.91745 -2.42680 -0.08159
 C -2.33550 -2.44798 -0.10915
 C -3.06318 -1.29647 -0.02122
 C -2.37703 0.00002 0.20225
 C -0.89233 0.00001 0.06757
 H -0.38318 -3.36961 -0.15584
 H -2.84154 -3.40228 -0.21535
 H -4.14867 -1.30704 -0.01306
 C -3.06315 1.29652 -0.02131
 C -0.20548 1.23335 0.01114
 C -0.91740 2.42680 -0.08173
 C -2.33543 2.44801 -0.10929
 H -4.14864 1.30712 -0.01315
 H -2.84146 3.40232 -0.21550
 H -0.38311 3.36960 -0.15596
 Se 1.69267 1.18556 0.00343
 Se 1.69265 -1.18559 0.00328
 H -2.47972 0.00007 1.33322

TeTeo

C 0.61149 1.33826 -0.00003
 C 1.24562 2.58299 0.00001
 C 2.63761 2.66863 0.00009
 C 3.42404 1.51473 0.00012
 C 2.84385 0.25054 0.00006
 C 1.39163 0.12093 -0.00001
 H 0.66568 3.50147 -0.00006
 H 3.11123 3.64581 0.00012
 H 4.50647 1.59850 0.00017
 C 3.68927 -0.92745 -0.00004
 C 0.83566 -1.17134 -0.00007
 C 1.70320 -2.40888 -0.00004
 C 3.17807 -2.16679 -0.00018
 H 4.76384 -0.76982 -0.00004

H 3.81975 -3.04299 -0.00040
 H 1.44771 -3.03660 -0.86901
 Te -1.29209 -1.52876 0.00005
 Te -1.57570 1.34280 -0.00005
 H 1.44795 -3.03625 0.86930

TeTem

C 0.62048 1.32898 -0.00000
 C 1.25877 2.57327 -0.00021
 C 2.64846 2.65105 -0.00034
 C 3.42298 1.48757 -0.00023
 C 2.82876 0.23428 0.00005
 C 1.39425 0.12050 0.00008
 H 0.68183 3.49374 -0.00033
 H 3.13112 3.62367 -0.00053
 H 4.50691 1.56385 -0.00035
 C 3.70741 -0.99164 0.00028
 C 0.81991 -1.18977 0.00004
 C 1.64157 -2.37147 0.00006
 C 2.99238 -2.29024 0.00022
 H 4.38812 -0.96205 0.86768
 H 3.59025 -3.19781 0.00044
 H 1.16744 -3.34919 0.00003
 Te -1.30506 -1.52918 -0.00015
 Te -1.57694 1.34600 0.00015
 H 4.38850 -0.96206 -0.86680

TeTep

C 0.72906 1.27742 -0.00005
 C 1.46020 2.47653 -0.00010
 C 2.86741 2.52304 -0.00012
 C 3.57818 1.34948 -0.00007
 C 2.88759 0.09551 -0.00001
 C 1.42132 0.04177 0.00000
 H 0.92777 3.42451 -0.00015
 H 3.37221 3.48344 -0.00016
 H 4.66388 1.34674 -0.00006
 C 3.62286 -1.07221 0.00006
 C 0.76672 -1.25878 0.00004
 C 1.51333 -2.40309 0.00011
 C 2.99181 -2.39160 0.00011
 H 4.70927 -1.02170 0.00006
 H 3.38169 -2.97268 0.85896
 H 1.04381 -3.38304 0.00017
 Te -1.44593 -1.48080 -0.00007
 Te -1.48698 1.44747 0.00007
 H 3.38172 -2.97272 -0.85870

TeTe1

C 0.81886 -1.25582 -0.08241
 C 1.55018 -2.42236 -0.22341
 C 2.96094 -2.36786 -0.24909
 C 3.59730 -1.15410 -0.13112
 C 2.87093 0.05973 -0.00226
 C 1.42965 0.03312 0.00465
 H 1.06264 -3.38955 -0.30865
 H 3.52902 -3.28606 -0.35602
 H 4.68252 -1.10449 -0.14033
 C 3.55179 1.30014 0.12158
 C 0.74552 1.28142 0.09813
 C 1.44189 2.46852 0.22681
 C 2.85589 2.47810 0.24393
 H 4.63786 1.29736 0.12364
 H 3.37933 3.42304 0.34826
 H 0.91937 3.41766 0.31333
 Te -1.46942 1.42884 -0.14403
 Te -1.37257 -1.45389 0.10742
 H -1.36516 -1.58088 1.88255

TeTe2

C -1.29738 0.77367 0.00000
 C -2.46707 1.57500 0.00000
 C -2.41077 2.96619 0.00000
 C -1.16956 3.58591 0.00000
 C 0.03032 2.83665 0.00000
 C 0.00000 1.39220 0.00000
 H -3.43843 1.09084 0.00000
 H -3.32422 3.55154 0.00000
 H -1.10224 4.67048 0.00000
 C 1.25955 3.53697 0.00000
 C 1.25411 0.70435 0.00000
 C 2.45022 1.45594 0.00000
 C 2.46105 2.85200 0.00000
 H 1.24341 4.62326 0.00000
 H 3.40634 3.38459 0.00000
 H 3.40397 0.94053 0.00000
 Te 1.55341 -1.48302 0.00000
 Te -1.63358 -1.34946 0.00000
 H 3.31733 -1.04570 0.00000

TeTe3

C 0.73713 -1.31365 0.00628
 C 1.49380 -2.45458 -0.11334
 C 2.91283 -2.41587 -0.07931
 C 3.61479 -1.22970 0.01008

C 2.93484 0.00001 0.06878
 C 1.43429 0.00001 0.27783
 H 1.01814 -3.41941 -0.26448
 H 3.45673 -3.35256 -0.16369
 H 4.69974 -1.22856 -0.02763
 C 3.61479 1.22974 0.01012
 C 0.73713 1.31366 0.00630
 C 1.49378 2.45459 -0.11326
 C 2.91282 2.41589 -0.07922
 H 4.69973 1.22860 -0.02759
 H 3.45671 3.35260 -0.16357
 H 1.01811 3.41943 -0.26438
 Te -1.45270 1.48323 -0.00438
 Te -1.45267 -1.48324 -0.00434
 H 1.41274 -0.00002 1.39906

TeTe4

C 0.55935 1.41901 0.07197
 C 1.16417 2.58536 -0.39069
 C 2.54729 2.63988 -0.67285
 C 3.32747 1.51376 -0.53077
 C 2.74692 0.31205 -0.04240
 C 1.35818 0.28035 0.31405
 H 0.56522 3.47230 -0.57648
 H 2.97775 3.56461 -1.04344
 H 4.37938 1.52472 -0.79993
 C 3.50497 -0.87748 0.05685
 C 0.81967 -0.96505 0.89786
 C 1.68470 -2.11217 1.01650
 C 2.98436 -2.08326 0.54465
 H 4.54531 -0.84593 -0.25993
 H 3.61786 -2.96131 0.60989
 H 1.30161 -2.99669 1.51882
 Te -1.06540 -1.55697 -0.49069
 Te -1.66079 1.22580 0.32103
 H 0.19223 -0.81168 1.78269

TeTe5

C -0.74417 -1.26386 -0.00036
 C -1.50548 -2.42949 -0.09912
 C -2.92475 -2.43935 -0.11643
 C -3.61839 -1.27510 -0.00205
 C -2.89732 0.00208 0.22255
 C -1.39901 0.00114 0.05009
 H -1.00230 -3.38982 -0.17927
 H -3.44640 -3.38419 -0.23119
 H -4.70405 -1.25321 0.01738

C -3.61668 1.28037 -0.00173
 C -0.74298 1.26532 0.00011
 C -1.50228 2.43212 -0.09809
 C -2.92159 2.44380 -0.11559
 H -4.70237 1.25984 0.01740
 H -3.44212 3.38929 -0.23015
 H -0.99765 3.39171 -0.17771
 Te 1.46850 1.46447 0.00351
 Te 1.46391 -1.46674 0.00405
 H -2.95439 0.00194 1.35428

OSo

C 1.33177 0.26046 0.00003
 C 1.86067 1.54913 0.00007
 C 0.94377 2.61000 0.00000
 C -0.45567 2.43902 -0.00004
 C -1.00464 1.16046 0.00002
 C -0.07505 0.08493 0.00006
 H 2.92766 1.74049 0.00005
 H 1.33806 3.62210 -0.00002
 H -1.09898 3.31302 -0.00009
 C -2.41496 0.80050 -0.00006
 C -0.45252 -1.24450 -0.00007
 C -1.87352 -1.67402 0.00011
 C -2.81170 -0.48890 -0.00006
 H -3.15066 1.59881 -0.00006
 H -3.86964 -0.73279 -0.00015
 H -2.06530 -2.31968 0.87218
 O 0.54550 -2.10843 -0.00011
 S 2.08322 -1.31352 -0.00001
 H -2.06554 -2.32056 -0.87116

OSo'

C 0.63148 -1.27447 -0.00015
 C 1.99781 -1.52461 0.00003
 C 2.81955 -0.39170 0.00022
 C 2.33570 0.93796 0.00016
 C 0.97075 1.19300 -0.00002
 C 0.12584 0.04421 -0.00003
 H 2.39954 -2.53061 0.00004
 H 3.89492 -0.54402 0.00036
 H 3.04569 1.75877 0.00024
 C 0.30607 2.48526 -0.00031
 C -1.25862 0.09034 0.00015
 C -1.98372 1.39770 0.00052
 C -1.03920 2.57821 -0.00032
 H 0.91642 3.38301 -0.00078

H -1.51844 3.55264 -0.00079
 H -2.65354 1.45764 0.87277
 S -1.88173 -1.50100 -0.00006
 O -0.34445 -2.21678 -0.00025
 H -2.65521 1.45744 -0.87045

OSm

C -1.26318 0.42208 -0.00051
 C -1.58999 1.77561 0.00009
 C -0.55183 2.74489 -0.00013
 C 0.78251 2.39601 -0.00003
 C 1.14609 1.01104 0.00030
 C 0.08551 0.04642 -0.00008
 H -2.62423 2.10526 -0.00066
 H -0.83166 3.79341 -0.00026
 H 1.55747 3.15552 0.00010
 C 2.43254 0.49921 0.00028
 C 0.28418 -1.36000 -0.00010
 C 1.54122 -1.89195 -0.00070
 C 2.69153 -0.95207 -0.00002
 H 3.29205 1.16564 0.00067
 H 3.36207 -1.17103 0.85566
 H 1.72081 -2.96071 -0.00101
 O -0.87246 -2.06990 0.00040
 S -2.26324 -1.03157 0.00014
 H 3.36353 -1.17104 -0.85445

OSm'

C 0.24126 -1.37401 0.00003
 C 1.50748 -1.95657 -0.00001
 C 2.64855 -1.11448 -0.00003
 C 2.55020 0.26332 0.00001
 C 1.25532 0.87511 0.00002
 C 0.10986 0.01192 0.00003
 H 1.61552 -3.03621 -0.00004
 H 3.62806 -1.58133 -0.00008
 H 3.43909 0.88565 -0.00002
 C 0.99236 2.23241 -0.00011
 C -1.24456 0.46038 -0.00008
 C -1.52171 1.79522 -0.00022
 C -0.38573 2.75984 0.00011
 H 1.80785 2.95250 -0.00017
 H -0.47562 3.45937 -0.85532
 H -2.53058 2.19311 -0.00038
 S -2.28194 -0.97233 0.00003
 O -0.92701 -2.06157 0.00002
 H -0.47526 3.45797 0.85680

OSp

C -1.30056 0.36823 0.00002
 C -1.71007 1.70025 0.00002
 C -0.70521 2.67467 -0.00001
 C 0.67144 2.37036 -0.00003
 C 1.09057 1.04681 0.00001
 C 0.07828 0.06922 0.00001
 H -2.75608 1.98570 0.00003
 H -1.00391 3.71874 -0.00002
 H 1.39392 3.18088 -0.00004
 C 2.51467 0.54880 0.00001
 C 0.33720 -1.30890 0.00000
 C 1.66182 -1.84342 0.00000
 C 2.67888 -0.94324 -0.00000
 H 3.06277 0.95212 0.86713
 H 3.70244 -1.30950 0.00001
 H 1.82214 -2.91540 0.00000
 O -0.74402 -2.06729 -0.00002
 S -2.20213 -1.13269 -0.00001
 H 3.06277 0.95215 -0.86709

OSp'

C 0.39593 -1.36117 0.00001
 C 1.70141 -1.83688 0.00005
 C 2.70267 -0.86183 0.00002
 C 2.44274 0.52895 -0.00001
 C 1.13913 0.99904 -0.00004
 C 0.12540 0.01736 -0.00005
 H 1.92692 -2.89659 0.00005
 H 3.73752 -1.19080 0.00001
 H 3.27983 1.22056 0.00001
 C 0.69015 2.43841 -0.00000
 C -1.25016 0.30155 -0.00001
 C -1.72689 1.65348 0.00001
 C -0.79618 2.64374 -0.00001
 H 1.10862 2.97587 -0.86678
 H -1.13505 3.67681 0.00005
 H -2.78847 1.87470 0.00003
 S -2.12263 -1.16917 0.00003
 O -0.72765 -2.13320 -0.00007
 H 1.10858 2.97575 0.86694

OS1

C 0.65983 -1.15822 0.00000
 C -0.17184 -2.35097 0.00000
 C -1.54517 -2.29061 0.00000
 C -2.17314 -1.03123 0.00000

C -1.43639 0.16939 0.00000
 C 0.00000 0.12954 0.00000
 H 0.34164 -3.30753 0.00000
 H -2.14036 -3.19764 0.00000
 H -3.25892 -0.97636 0.00000
 C -2.13850 1.39719 0.00000
 C 0.67965 1.37604 0.00000
 C -0.06220 2.60050 0.00000
 C -1.44355 2.61169 0.00000
 H -3.22437 1.38725 0.00000
 H -1.98260 3.55300 0.00000
 H 0.51433 3.52049 0.00000
 O 1.98771 1.52579 0.00000
 S 2.32454 -1.40884 0.00000
 H 2.44379 0.63610 0.00000

OS1'

C -0.76296 -1.38664 0.00034
 C -2.24252 -1.42414 -0.00021
 C -3.00053 -0.28666 -0.00030
 C -2.34928 0.96957 -0.00036
 C -0.94423 1.09452 -0.00017
 C -0.10606 -0.06807 -0.00013
 H -2.68401 -2.41651 -0.00021
 H -4.08475 -0.33292 -0.00037
 H -2.94992 1.87587 -0.00069
 C -0.38588 2.39394 0.00007
 C 1.29037 0.11081 -0.00009
 C 1.81606 1.44678 0.00039
 C 1.00041 2.56435 0.00055
 H -1.04487 3.25750 -0.00011
 H 1.43506 3.55818 0.00096
 H 2.89585 1.57144 0.00038
 S 2.51019 -1.13141 -0.00061
 O -0.15625 -2.46640 0.00118
 H 1.62739 -2.16665 -0.00006

OS2

C 0.75639 -1.11129 0.00000
 C 0.00443 -2.35787 0.00000
 C -1.37177 -2.40129 0.00000
 C -2.08111 -1.19286 0.00000
 C -1.43560 0.06423 0.00000
 C 0.00000 0.13679 0.00000
 H 0.58675 -3.27358 0.00000
 H -1.89944 -3.34912 0.00000
 H -3.16823 -1.21246 0.00000

C -2.23958 1.22704 0.00000
 C 0.57103 1.43257 0.00000
 C -0.26162 2.58145 0.00000
 C -1.64518 2.48612 0.00000
 H -3.32051 1.12739 0.00000
 H -2.25201 3.38525 0.00000
 H 0.21145 3.56117 0.00000
 O 1.89870 1.56595 0.00000
 S 2.41946 -1.27878 0.00000
 H 2.15907 2.50492 0.00000

OS2'

C -1.07258 1.12348 0.00000
 C -0.68861 2.55186 0.00000
 C 0.62477 2.93837 0.00000
 C 1.63928 1.94972 0.00000
 C 1.35499 0.56663 0.00000
 C 0.00000 0.12181 0.00000
 H -1.50575 3.26755 0.00000
 H 0.90076 3.98795 0.00000
 H 2.67996 2.26549 0.00000
 C 2.41669 -0.36820 0.00000
 C -0.28753 -1.25180 0.00000
 C 0.81362 -2.16505 0.00000
 C 2.13348 -1.73445 0.00000
 H 3.44463 -0.01718 0.00000
 H 2.93714 -2.46312 0.00000
 H 0.61225 -3.23264 0.00000
 S -1.93710 -1.84153 0.00000
 O -2.26313 0.80122 0.00000
 H -1.57498 -3.14755 0.00000

OS3

C 0.75135 -1.41067 -0.16441
 C 2.23250 -1.41261 -0.15196
 C 2.95947 -0.28123 0.06853
 C 2.31783 0.99416 0.18396
 C 0.93893 1.11433 0.23299
 C 0.08613 -0.11830 0.41413
 H 2.70587 -2.36710 -0.36346
 H 4.04463 -0.31944 0.05294
 H 2.93063 1.89129 0.14027
 C 0.33913 2.36246 -0.00759
 C -1.37254 0.04584 0.04962
 C -1.83079 1.34711 -0.35309
 C -1.03058 2.47939 -0.29133
 H 0.97176 3.24513 -0.06363

H -1.45032 3.45287 -0.52316
 H -2.87251 1.43260 -0.64883
 S -2.48002 -1.16450 0.24511
 O 0.11068 -2.38391 -0.48701
 H 0.11625 -0.35488 1.49519

OS4

C -1.21220 0.50899 0.03610
 C -1.44917 1.88593 -0.06580
 C -0.35522 2.78317 -0.05406
 C 0.95720 2.34141 0.00910
 C 1.20665 0.94042 0.09613
 C 0.09418 0.07522 0.16257
 H -2.45685 2.27648 -0.17092
 H -0.55947 3.84613 -0.13038
 H 1.78355 3.04417 -0.02629
 C 2.46110 0.31154 -0.03112
 C 0.21012 -1.39272 0.32063
 C 1.53401 -1.94718 -0.05717
 C 2.61437 -1.10246 -0.12154
 H 3.35248 0.92910 -0.12509
 H 3.60912 -1.50553 -0.28118
 H 1.64276 -3.02378 -0.15773
 O -0.93257 -1.97592 -0.28352
 S -2.27914 -0.91222 -0.00234
 H 0.18904 -1.58963 1.42817

OS4'

C -0.39306 -1.31937 0.10103
 C -1.71400 -1.76123 -0.02099
 C -2.75282 -0.80323 -0.06532
 C -2.49671 0.55894 -0.04042
 C -1.14848 1.00476 0.08635
 C -0.13366 0.02994 0.23769
 H -1.93220 -2.82080 -0.10727
 H -3.77391 -1.15507 -0.16943
 H -3.30070 1.27945 -0.15056
 C -0.70575 2.32362 -0.11201
 C 1.29490 0.36116 0.45785
 C 1.65892 1.73999 0.05416
 C 0.67527 2.67110 -0.16405
 H -1.44043 3.10728 -0.28632
 H 0.94359 3.70229 -0.36948
 H 2.70398 2.03838 0.06727
 S 2.12083 -1.14715 -0.26816
 O 0.70613 -2.12193 0.06900
 H 1.50977 0.34421 1.54859

OS5

C -1.19856 0.56747 0.03308
 C -1.34464 1.94522 -0.07055
 C -0.17945 2.76893 -0.11245
 C 1.09489 2.27123 -0.04335
 C 1.30918 0.81965 0.20326
 C 0.08835 0.01253 0.09445
 H -2.32359 2.40705 -0.14683
 H -0.32012 3.83913 -0.22859
 H 1.95814 2.92869 -0.05476
 C 2.56330 0.05632 -0.03753
 C 0.11116 -1.38155 0.03160
 C 1.31773 -2.06427 -0.08157
 C 2.52678 -1.31443 -0.10980
 H 3.50531 0.59504 -0.03070
 H 3.45946 -1.85921 -0.21798
 H 1.33451 -3.14539 -0.16771
 O -1.11412 -1.95799 0.00849
 S -2.36766 -0.75466 0.00050
 H 1.44935 0.88654 1.32775

OSeo

C 0.63850 0.89954 -0.00001
 C 0.51875 2.28334 0.00000
 C -0.77748 2.81870 -0.00000
 C -1.93862 2.02662 0.00002
 C -1.84140 0.63697 -0.00004
 C -0.52689 0.08991 -0.00016
 H 1.38104 2.94048 0.00004
 H -0.88557 3.89947 0.00007
 H -2.91302 2.50445 0.00012
 C -2.95533 -0.29845 -0.00002
 C -0.29239 -1.28074 -0.00023
 C -1.39457 -2.27919 0.00005
 C -2.75567 -1.63107 0.00019
 H -3.96300 0.10572 -0.00016
 H -3.60098 -2.31236 0.00005
 H -1.28149 -2.94493 0.87088
 O 0.95940 -1.66825 -0.00013
 Se 2.14178 -0.22045 0.00004
 H -1.28204 -2.94555 -0.87031

OSeo'

C 0.21888 -1.38926 0.00001
 C 1.21558 -2.35959 -0.00004
 C 2.53372 -1.89650 0.00004
 C 2.88235 -0.52671 0.00005

C 1.89928 0.45174 -0.00002
 C 0.54229 -0.00592 0.00000
 H 0.97521 -3.41598 -0.00003
 H 3.33366 -2.63119 0.00007
 H 3.93052 -0.24526 0.00002
 C 2.11269 1.88809 -0.00013
 C -0.54570 0.84998 -0.00006
 C -0.37176 2.33184 0.00022
 C 1.07743 2.75043 -0.00001
 H 3.13386 2.25669 -0.00035
 H 1.25387 3.82184 -0.00013
 H -0.88485 2.76950 0.87147
 Se -2.10171 -0.13397 -0.00005
 O -1.09843 -1.66692 0.00012
 H -0.88509 2.76995 -0.87065

OSem

C -0.58985 0.90003 0.00015
 C -0.40101 2.27682 -0.00008
 C 0.91343 2.81124 -0.00018
 C 2.02545 1.99851 -0.00006
 C 1.86146 0.57584 -0.00004
 C 0.52422 0.04802 -0.00042
 H -1.24568 2.95880 -0.00025
 H 1.03235 3.88986 -0.00028
 H 3.02558 2.41967 -0.00007
 C 2.89608 -0.34316 0.00013
 C 0.23277 -1.34947 -0.00056
 C 1.24160 -2.27217 -0.00015
 C 2.64389 -1.79277 0.00054
 H 3.93012 -0.00650 0.00036
 H 3.19717 -2.23016 0.85624
 H 1.03999 -3.33721 -0.00047
 O -1.07747 -1.66918 -0.00073
 Se -2.16607 -0.15375 0.00025
 H 3.19840 -2.23089 -0.85410

OSem'

C 0.18897 -1.35815 0.00043
 C 1.19152 -2.33108 -0.00016
 C 2.55114 -1.93790 -0.00025
 C 2.92392 -0.60915 0.00001
 C 1.91273 0.40433 -0.00001
 C 0.53341 -0.00390 0.00005
 H 0.92023 -3.38186 -0.00010
 H 3.31143 -2.71202 -0.00043
 H 3.97014 -0.32106 -0.00011

C 2.15876 1.76363 0.00002
 C -0.56036 0.91783 -0.00030
 C -0.33440 2.25844 -0.00004
 C 1.06932 2.75647 0.00015
 H 3.18152 2.13466 -0.00006
 H 1.23677 3.43969 -0.85653
 H -1.13172 2.99384 0.00012
 Se -2.16281 -0.10273 -0.00011
 O -1.12491 -1.65783 0.00052
 H 1.23641 3.43910 0.85740

OSep

C 0.62853 0.89605 -0.00011
 C 0.49352 2.27927 -0.00074
 C -0.80476 2.80245 -0.00006
 C -1.95328 1.99140 0.00031
 C -1.83036 0.60720 0.00020
 C -0.52364 0.07889 0.00007
 H 1.35020 2.94407 -0.00085
 H -0.92731 3.88144 -0.00016
 H -2.93441 2.45663 0.00045
 C -2.97834 -0.37048 0.00031
 C -0.26924 -1.30904 0.00003
 C -1.31983 -2.28024 -0.00048
 C -2.59500 -1.81833 -0.00019
 H -3.63418 -0.18863 -0.86686
 H -3.41440 -2.53271 -0.00034
 H -1.07573 -3.33646 -0.00083
 O 0.99221 -1.66794 0.00004
 Se 2.15430 -0.20455 0.00014
 H -3.63372 -0.18914 0.86772

OSep'

C -0.17651 -1.38681 0.00012
 C -1.14894 -2.38229 0.00002
 C -2.47720 -1.95582 -0.00020
 C -2.85314 -0.59328 -0.00021
 C -1.88907 0.39983 0.00003
 C -0.53653 -0.02130 0.00013
 H -0.88039 -3.43205 0.00000
 H -3.26002 -2.70840 -0.00040
 H -3.90805 -0.33571 -0.00039
 C -2.15365 1.88433 0.00042
 C 0.54478 0.87534 0.00001
 C 0.34365 2.29160 -0.00021
 C -0.93391 2.75234 -0.00028
 H -2.77310 2.16597 0.86800

H -1.10492 3.82598 -0.00069
 H 1.18540 2.97545 -0.00057
 Se 2.11681 -0.08063 0.00000
 O 1.15345 -1.63748 0.00007
 H -2.77501 2.16642 -0.86558

OSe1

C 0.53436 -0.77812 0.00000
 C 1.96905 -0.94544 0.00000
 C 2.83682 0.12451 0.00000
 C 2.30907 1.42497 0.00000
 C 0.92038 1.66570 0.00000
 C 0.00000 0.55970 0.00000
 H 2.34979 -1.96200 0.00000
 H 3.91013 -0.03283 0.00000
 H 2.98440 2.27685 0.00000
 C 0.46682 3.00483 0.00000
 C -1.38682 0.88358 0.00000
 C -1.80913 2.24906 0.00000
 C -0.90168 3.29097 0.00000
 H 1.19533 3.81005 0.00000
 H -1.24891 4.31865 0.00000
 H -2.87994 2.42729 0.00000
 O -2.37503 0.01214 0.00000
 Se -0.43846 -2.32008 0.00000
 H -2.03627 -0.93089 0.00000

OSe1'

C -1.44020 0.88081 0.00000
 C -1.84110 2.30298 0.00000
 C -0.92861 3.32212 0.00000
 C 0.44753 3.00408 0.00000
 C 0.91521 1.67204 0.00000
 C 0.00000 0.56792 0.00000
 H -2.91198 2.48376 0.00000
 H -1.24503 4.36017 0.00000
 H 1.17831 3.80895 0.00000
 C 2.31235 1.45678 0.00000
 C 0.52592 -0.73622 0.00000
 C 1.94700 -0.90926 0.00000
 C 2.82687 0.15947 0.00000
 H 2.98228 2.31194 0.00000
 H 3.89788 -0.01223 0.00000
 H 2.34188 -1.92211 0.00000
 Se -0.42138 -2.35125 0.00000
 O -2.34429 0.03197 0.00000
 H -1.75174 -1.66824 0.00000

OSe2

C 0.49814 -0.79728 0.00000
 C 1.92891 -0.99724 0.00000
 C 2.83178 0.04736 0.00000
 C 2.34059 1.35539 0.00000
 C 0.95556 1.64069 0.00000
 C 0.00000 0.56552 0.00000
 H 2.27814 -2.02435 0.00000
 H 3.89988 -0.14179 0.00000
 H 3.03763 2.18973 0.00000
 C 0.55122 2.99475 0.00000
 C -1.36923 0.93718 0.00000
 C -1.74442 2.30164 0.00000
 C -0.80157 3.32026 0.00000
 H 1.30627 3.77458 0.00000
 H -1.12204 4.35660 0.00000
 H -2.80403 2.54764 0.00000
 O -2.30486 -0.01722 0.00000
 Se -0.47363 -2.32774 0.00000
 H -3.19947 0.36904 0.00000

OSe2'

C -1.45821 0.60337 0.00000
 C -2.12167 1.91531 0.00000
 C -1.39221 3.07818 0.00000
 C 0.02156 3.02106 0.00000
 C 0.72503 1.79554 0.00000
 C 0.00000 0.57086 0.00000
 H -3.20773 1.91376 0.00000
 H -1.88704 4.04404 0.00000
 H 0.58834 3.94896 0.00000
 C 2.13905 1.77640 0.00000
 C 0.67540 -0.65483 0.00000
 C 2.10156 -0.63541 0.00000
 C 2.81766 0.55574 0.00000
 H 2.69101 2.71211 0.00000
 H 3.90225 0.53197 0.00000
 H 2.64572 -1.57509 0.00000
 Se -0.28933 -2.26627 0.00000
 O -2.11478 -0.44982 0.00000
 H 0.97391 -3.08129 0.00000

OSe3

C 0.22509 -1.39301 0.02381
 C 1.24126 -2.31912 -0.11463
 C 2.56535 -1.83681 -0.09849
 C 2.92501 -0.48066 -0.00879

C 1.94098 0.49776 0.09468
 C 0.55114 0.01877 0.34930
 H 1.02167 -3.36536 -0.29176
 H 3.36254 -2.56628 -0.21566
 H 3.96913 -0.19710 -0.09174
 C 2.11192 1.90830 0.02121
 C -0.58053 0.93295 0.02142
 C -0.34610 2.25520 -0.15221
 C 1.01622 2.73262 -0.09214
 H 3.11455 2.32152 -0.02154
 H 1.17362 3.80265 -0.19299
 H -1.14254 2.96443 -0.35076
 Se -2.16034 -0.10182 -0.00498
 O -1.05984 -1.67120 -0.04992
 H 0.52942 -0.02439 1.46792

OSe4

C -0.52685 0.93902 0.03132
 C -0.26212 2.30885 -0.05914
 C 1.07435 2.76940 -0.05122
 C 2.14419 1.89169 0.00315
 C 1.88560 0.49221 0.07675
 C 0.53956 0.06250 0.13225
 H -1.06815 3.03064 -0.15101
 H 1.25661 3.83713 -0.11600
 H 3.16629 2.25610 -0.02338
 C 2.86144 -0.51953 -0.02446
 C 0.16556 -1.36717 0.29507
 C 1.23828 -2.33263 -0.04632
 C 2.54109 -1.90249 -0.10022
 H 3.90816 -0.23083 -0.10036
 H 3.34586 -2.61720 -0.23755
 H 0.97750 -3.38370 -0.13772
 O -1.09439 -1.60057 -0.29115
 Se -2.14387 -0.07713 0.00416
 H 0.09396 -1.51600 1.41068

OSe4'

C -0.28211 -1.33771 0.16995
 C -1.33771 -2.24561 0.02386
 C -2.65942 -1.76297 -0.09273
 C -2.93777 -0.40641 -0.11214
 C -1.86710 0.51947 0.05019
 C -0.55941 0.01716 0.27831
 H -1.12978 -3.30945 -0.03092
 H -3.46346 -2.48045 -0.21942
 H -3.94637 -0.04475 -0.28430

C -1.97639 1.90277 -0.16898
 C 0.59003 0.90868 0.57302
 C 0.39794 2.31264 0.16674
 C -0.85137 2.77355 -0.16199
 H -2.95346 2.32292 -0.39882
 H -1.00118 3.82441 -0.38698
 H 1.23048 3.00559 0.25686
 Se 2.09357 -0.19709 -0.18680
 O 1.02258 -1.70454 0.17490
 H 0.80134 0.92956 1.65824

OSe5

C -0.56329 0.91162 0.02481
 C -0.32473 2.27328 -0.06817
 C 1.01822 2.75522 -0.11139
 C 2.10344 1.92632 -0.03991
 C 1.91027 0.47114 0.19928
 C 0.51555 0.01252 0.08818
 H -1.13995 2.98600 -0.13954
 H 1.17392 3.82363 -0.22453
 H 3.11573 2.31741 -0.05139
 C 2.93412 -0.58015 -0.03240
 C 0.19081 -1.34983 0.02648
 C 1.19691 -2.30769 -0.08259
 C 2.55591 -1.89696 -0.10779
 H 3.98029 -0.29151 -0.01970
 H 3.31959 -2.66141 -0.21148
 H 0.93593 -3.35734 -0.16733
 O -1.12116 -1.64934 0.00943
 Se -2.16751 -0.10015 0.00100
 H 2.05584 0.49016 1.32548

OTeo

C -0.15375 1.02119 0.00021
 C 0.12287 2.38416 0.00012
 C 1.46331 2.79792 0.00007
 C 2.52870 1.88956 0.00003
 C 2.28743 0.51496 -0.00001
 C 0.92358 0.08471 0.00006
 H -0.66623 3.12876 0.00005
 H 1.67880 3.86257 0.00001
 H 3.54986 2.25761 -0.00005
 C 3.33948 -0.48927 -0.00028
 C 0.60835 -1.28630 0.00002
 C 1.65871 -2.34532 0.00046
 C 3.05986 -1.80548 -0.00027
 H 4.36904 -0.14404 -0.00055

H 3.85860 -2.54091 -0.00061
 H 1.49497 -3.00380 -0.86805
 O -0.64087 -1.65877 -0.00018
 Te -2.03240 -0.07471 -0.00004
 H 1.49570 -3.00195 0.87054

OTeo'

C 0.53229 -1.39896 -0.00007
 C 1.49156 -2.41118 0.00016
 C 2.83318 -2.03532 0.00036
 C 3.25120 -0.68738 0.00019
 C 2.32357 0.34156 -0.00019
 C 0.92188 -0.01439 -0.00033
 H 1.18643 -3.45107 0.00006
 H 3.58979 -2.81459 0.00061
 H 4.31202 -0.45761 0.00029
 C 2.66961 1.74993 -0.00042
 C -0.07836 0.95053 -0.00000
 C 0.25045 2.41045 0.00037
 C 1.72443 2.70812 -0.00006
 H 3.72265 2.01511 -0.00065
 H 2.00052 3.75849 0.00023
 H -0.22055 2.89762 0.86974
 Te -1.99380 -0.02053 0.00004
 O -0.77636 -1.68235 -0.00051
 H -0.22103 2.89827 -0.86852

OTem

C -0.11331 1.00535 0.00007
 C 0.21097 2.35964 0.00004
 C 1.56229 2.78844 -0.00003
 C 2.59197 1.87766 -0.00013
 C 2.30370 0.47401 -0.00016
 C 0.92133 0.04504 -0.00009
 H -0.56923 3.11545 0.00011
 H 1.77429 3.85276 -0.00000
 H 3.62736 2.20376 -0.00021
 C 3.28844 -0.49657 -0.00072
 C 0.56198 -1.35190 -0.00037
 C 1.53614 -2.31550 -0.00075
 C 2.96244 -1.92820 0.00074
 H 4.33755 -0.21074 -0.00110
 H 3.48474 -2.39419 0.86090
 H 1.27078 -3.36682 -0.00124
 O -0.74245 -1.67034 -0.00061
 Te -2.04678 -0.04200 0.00011
 H 3.49115 -2.40146 -0.85091

OTem'

C 0.53135 -1.36064 -0.00003
 C 1.50811 -2.36662 0.00005
 C 2.88363 -2.04772 -0.00004
 C 3.30822 -0.73694 -0.00017
 C 2.33829 0.31695 -0.00010
 C 0.92681 -0.00858 -0.00003
 H 1.18386 -3.40260 -0.00002
 H 3.60713 -2.85631 -0.00008
 H 4.36440 -0.48714 -0.00019
 C 2.68897 1.65091 0.00012
 C -0.09271 1.01145 0.00029
 C 0.25349 2.32716 -0.00010
 C 1.68728 2.72946 -0.00003
 H 3.73928 1.93513 0.00026
 H 1.90413 3.39717 -0.85749
 H -0.48204 3.12533 -0.00055
 Te -2.04307 -0.01498 -0.00004
 O -0.77266 -1.67770 0.00024
 H 1.90335 3.39608 0.85845

OTep

C -0.14865 1.01066 -0.00007
 C 0.13370 2.37369 -0.00004
 C 1.47212 2.78371 -0.00013
 C 2.52930 1.86451 -0.00011
 C 2.27253 0.49678 0.00004
 C 0.92119 0.07486 -0.00010
 H -0.65422 3.11987 -0.00003
 H 1.69503 3.84662 -0.00044
 H 3.55358 2.22586 -0.00019
 C 3.36393 -0.54267 0.00043
 C 0.59374 -1.31476 -0.00011
 C 1.60246 -2.33501 -0.00019
 C 2.90406 -1.96272 -0.00007
 H 4.02702 -0.39324 0.86833
 H 3.67755 -2.72653 -0.00036
 H 1.29016 -3.37343 -0.00058
 O -0.66410 -1.66415 -0.00015
 Te -2.04175 -0.07091 0.00006
 H 4.02827 -0.39289 -0.86644

OTep'

C 0.51203 -1.39609 0.00021
 C 1.46109 -2.41927 -0.00032
 C 2.80474 -2.05913 -0.00020
 C 3.22920 -0.71267 0.00023

C 2.30590 0.31584 0.00009
 C 0.91875 -0.02713 0.00040
 H 1.14383 -3.45568 -0.00074
 H 3.55572 -2.84355 -0.00019
 H 4.29258 -0.49139 0.00031
 C 2.68505 1.77515 -0.00002
 C -0.08734 0.96343 0.00023
 C 0.23844 2.35958 -0.00010
 C 1.54274 2.73531 -0.00030
 H 3.32800 2.00346 -0.86642
 H 1.79229 3.79357 -0.00057
 H -0.54689 3.10846 -0.00020
 Te -2.00203 0.00097 -0.00001
 O -0.80639 -1.67237 0.00004
 H 3.32738 2.00377 0.86681

OTe1

C 1.20729 -1.44087 0.00002
 C 2.51528 -2.00108 0.00002
 C 3.64967 -1.20978 -0.00001
 C 3.50873 0.17798 -0.00003
 C 2.22606 0.77235 -0.00002
 C 1.01919 -0.02214 0.00001
 H 2.57919 -3.08442 0.00006
 H 4.63422 -1.66513 -0.00002
 H 4.38512 0.81898 -0.00006
 C 2.14771 2.18165 -0.00002
 C -0.24691 0.66698 0.00002
 C -0.24457 2.10236 0.00004
 C 0.92267 2.84835 0.00002
 H 3.07277 2.75219 -0.00004
 H 0.88304 3.93250 0.00004
 H -1.19883 2.61958 0.00005
 Te -2.22920 -0.17322 -0.00001
 O 0.24984 -2.35610 0.00002
 H -0.66644 -1.97232 -0.00002

OTe1'

C 0.05081 1.03513 -0.03198
 C -0.27175 2.37658 -0.06015
 C -1.64219 2.73071 -0.02775
 C -2.63097 1.76495 0.02087
 C -2.31908 0.37954 0.02910
 C -0.93970 0.01449 0.00151
 H 0.48351 3.15516 -0.09594
 H -1.91060 3.78207 -0.04179
 H -3.67466 2.06530 0.04474

C -3.28155 -0.66601 0.05025
 C -0.57338 -1.34857 -0.03243
 C -1.51088 -2.35095 -0.02591
 C -2.88176 -1.98590 0.02744
 H -4.33669 -0.41168 0.07825
 H -3.62565 -2.77594 0.04313
 H -1.20775 -3.39144 -0.06211
 O 0.79770 -1.64769 -0.11583
 Te 1.95667 -0.01700 -0.00981
 H 2.14616 -0.05791 1.76472

OTe2

C -0.24351 0.64764 0.13125
 C -0.25581 2.07566 0.21912
 C 0.89987 2.83867 0.07214
 C 2.12222 2.19390 -0.06903
 C 2.22407 0.77933 -0.06229
 C 1.03114 -0.01859 0.03442
 H -1.20274 2.57789 0.38902
 H 0.84637 3.92198 0.09655
 H 3.03515 2.77707 -0.15716
 C 3.50061 0.17918 -0.13331
 C 1.20950 -1.42828 0.08089
 C 2.49405 -1.99921 0.04352
 C 3.63036 -1.20477 -0.07942
 H 4.37967 0.81068 -0.21624
 H 4.61024 -1.66818 -0.12477
 H 2.59121 -3.08094 0.09979
 O 0.11290 -2.19948 0.16499
 Te -2.21509 -0.17274 -0.05921
 H 0.34635 -3.14155 0.24784

OTe2'

C 0.57971 -1.51665 0.00000
 C 1.59401 -2.54271 0.00000
 C 2.93388 -2.19739 0.00000
 C 3.32979 -0.84534 0.00000
 C 2.37311 0.19807 0.00000
 C 0.99143 -0.13611 0.00000
 H 1.27066 -3.57896 0.00000
 H 3.69273 -2.97312 0.00000
 H 4.38782 -0.59735 0.00000
 C 2.73566 1.56531 0.00000
 C 0.00000 0.85260 0.00000
 C 0.40038 2.21577 0.00000
 C 1.75207 2.56007 0.00000
 H 3.78661 1.84205 0.00000

H 2.04113 3.60595 0.00000
 H -0.35030 3.00090 0.00000
 Te -2.06095 0.19462 0.00000
 O -0.66353 -1.78579 0.00000
 H -2.49138 1.94484 0.00000

OTe3

C 0.11775 1.02646 0.02508
 C -0.22729 2.32882 -0.12427
 C -1.61821 2.71911 -0.07509
 C -2.64604 1.81588 0.01573
 C -2.37556 0.41728 0.07503
 C -0.95287 0.01665 0.33404
 H 0.51420 3.10141 -0.30278
 H -1.84871 3.77713 -0.16072
 H -3.67782 2.15063 -0.02700
 C -3.31735 -0.59565 -0.03042
 C -0.57637 -1.40110 0.03336
 C -1.57391 -2.36231 -0.09121
 C -2.90995 -1.94178 -0.10175
 H -4.37072 -0.34914 -0.11722
 H -3.67794 -2.70226 -0.21654
 H -1.30591 -3.40181 -0.24111
 O 0.69737 -1.68915 -0.02165
 Te 2.04259 -0.02260 -0.01112
 H -0.94797 -0.02752 1.45368

OTe4

C -0.06641 1.03212 0.03001
 C 0.31563 2.37770 -0.05062
 C 1.67874 2.74569 -0.04532
 C 2.67394 1.78651 0.00128
 C 2.31112 0.41093 0.06095
 C 0.93161 0.06419 0.10203
 H -0.43231 3.16176 -0.12814
 H 1.93994 3.79766 -0.09865
 H 3.72226 2.06855 -0.01556
 C 3.24711 -0.63964 -0.02470
 C 0.51382 -1.36492 0.27420
 C 1.55744 -2.37098 -0.03862
 C 2.87995 -2.00622 -0.08775
 H 4.30383 -0.38641 -0.08732
 H 3.65371 -2.75666 -0.21151
 H 1.24394 -3.40841 -0.12055
 O -0.74691 -1.63480 -0.26683
 Te -2.02302 -0.00238 0.00130
 H 0.48326 -1.48635 1.39979

OTe4'

C -0.56745 -1.33924 0.31094
 C -1.53147 -2.32698 0.10518
 C -2.86928 -1.96355 -0.16175
 C -3.24557 -0.63721 -0.26956
 C -2.27703 0.37904 -0.04210
 C -0.95275 0.00691 0.33469
 H -1.23302 -3.37029 0.12013
 H -3.59797 -2.74894 -0.33406
 H -4.25664 -0.36339 -0.55348
 C -2.51843 1.74655 -0.27812
 C 0.05607 1.03167 0.68101
 C -0.28254 2.40910 0.37292
 C -1.52689 2.73959 -0.12105
 H -3.50847 2.04851 -0.61319
 H -1.77518 3.77522 -0.32808
 H 0.42491 3.19410 0.62750
 Te 1.95834 -0.05205 -0.19063
 O 0.75290 -1.63328 0.45881
 H 0.38155 0.96263 1.73064

OTe5

C -0.09855 1.00479 0.02605
 C 0.25947 2.34179 -0.06456
 C 1.63183 2.73324 -0.11322
 C 2.64431 1.82250 -0.03798
 C 2.33934 0.38715 0.20440
 C 0.90965 0.01206 0.07395
 H -0.49720 3.11822 -0.12539
 H 1.86546 3.78679 -0.23200
 H 3.68554 2.12937 -0.05333
 C 3.32368 -0.70010 -0.02392
 C 0.53754 -1.35229 0.02150
 C 1.52119 -2.33831 -0.08692
 C 2.89706 -1.99876 -0.10869
 H 4.37924 -0.44750 -0.00312
 H 3.62594 -2.79651 -0.21150
 H 1.21115 -3.37532 -0.16641
 O -0.76370 -1.67155 0.01435
 Te -2.04652 -0.01732 0.00002
 H 2.46543 0.38554 1.33198

SSeo

C 0.46024 1.00768 0.00002
 C 0.25729 2.38550 0.00001
 C -1.05493 2.86271 -0.00008
 C -2.16386 2.00212 -0.00006

C -1.99446 0.62245 0.00005
 C -0.65005 0.10960 0.00010
 H 1.09031 3.08026 0.00001
 H -1.21926 3.93615 -0.00016
 H -3.16617 2.41863 -0.00012
 C -3.10117 -0.31673 0.00005
 C -0.41103 -1.26701 0.00001
 C -1.53157 -2.26774 0.00005
 C -2.89781 -1.64510 -0.00008
 H -4.10874 0.08790 0.00018
 H -3.73576 -2.33574 -0.00008
 H -1.43026 -2.93471 0.87087
 S 1.21029 -1.81509 -0.00011
 Se 2.15174 0.19891 0.00003
 H -1.42991 -2.93496 -0.87047

SSeo'

C 0.30640 -1.38605 0.00009
 C 1.29299 -2.37345 0.00008
 C 2.62979 -1.97485 0.00005
 C 3.01044 -0.62231 0.00002
 C 2.05423 0.38448 0.00004
 C 0.66621 -0.00108 0.00012
 H 1.03284 -3.42654 0.00007
 H 3.40100 -2.73941 0.00000
 H 4.06424 -0.36215 -0.00004
 C 2.38112 1.79897 -0.00021
 C -0.34168 0.96019 0.00012
 C -0.04250 2.42861 0.00035
 C 1.42608 2.74471 -0.00027
 H 3.43109 2.07562 -0.00045
 H 1.68646 3.79884 -0.00055
 H -0.52099 2.90344 0.87172
 Se -2.07380 0.33818 -0.00004
 S -1.39763 -1.77545 -0.00010
 H -0.52212 2.90414 -0.87000

SSem

C 0.39725 0.99744 0.00001
 C 0.11313 2.36565 0.00002
 C -1.21712 2.83733 0.00000
 C -2.27343 1.95540 -0.00002
 C -2.02313 0.54669 -0.00002
 C -0.65455 0.06614 -0.00000
 H 0.92411 3.08832 0.00003
 H -1.39513 3.90759 0.00002
 H -3.29977 2.30849 -0.00006

C -3.04516 -0.38287 -0.00004
 C -0.35844 -1.34265 0.00000
 C -1.36968 -2.26306 0.00004
 C -2.78358 -1.82621 0.00004
 H -4.08087 -0.05090 -0.00009
 H -3.32576 -2.27488 -0.85655
 H -1.16830 -3.32946 0.00009
 S 1.34799 -1.81462 -0.00005
 Se 2.15859 0.29225 0.00001
 H -3.32577 -2.27480 0.85667

SSem'

C 0.30692 -1.35242 0.00009
 C 1.30896 -2.33193 0.00016
 C 2.67587 -1.98465 0.00003
 C 3.06385 -0.66392 -0.00009
 C 2.07081 0.36550 -0.00008
 C 0.66520 0.00747 0.00000
 H 1.03228 -3.38243 0.00010
 H 3.41864 -2.77547 -0.00002
 H 4.11311 -0.38619 -0.00018
 C 2.40272 1.70629 -0.00026
 C -0.36018 1.01489 -0.00004
 C -0.03522 2.33961 -0.00007
 C 1.38465 2.76342 0.00020
 H 3.44856 2.00535 -0.00052
 H 1.58815 3.43722 -0.85609
 H -0.79211 3.11736 -0.00010
 Se -2.14104 0.35055 -0.00003
 S -1.40641 -1.78472 -0.00001
 H 1.58799 3.43529 0.85816

SSep

C 0.44648 1.00374 0.00005
 C 0.22661 2.37985 0.00001
 C -1.08880 2.84070 0.00003
 C -2.18249 1.95959 0.00002
 C -1.98595 0.58707 0.00000
 C -0.64863 0.10031 0.00003
 H 1.05193 3.08403 -0.00003
 H -1.27036 3.91118 0.00000
 H -3.19137 2.36193 0.00002
 C -3.12752 -0.39748 0.00000
 C -0.38781 -1.29337 0.00007
 C -1.44875 -2.26256 -0.00003
 C -2.73349 -1.83515 -0.00010
 H -3.78347 -0.21585 -0.86729

H -3.53761 -2.56642 -0.00023
 H -1.20987 -3.32106 -0.00007
 S 1.24511 -1.81053 0.00008
 Se 2.15837 0.21866 -0.00005
 H -3.78339 -0.21597 0.86736

SSep'

C -0.26966 -1.38362 -0.00002
 C -1.23305 -2.39464 -0.00011
 C -2.57680 -2.02915 -0.00014
 C -2.98102 -0.68298 -0.00006
 C -2.04289 0.33619 0.00006
 C -0.66264 -0.01670 -0.00002
 H -0.94695 -3.44115 -0.00017
 H -3.33257 -2.80872 -0.00024
 H -4.04073 -0.44473 -0.00006
 C -2.42436 1.79498 0.00033
 C 0.33826 0.98203 -0.00015
 C 0.01627 2.37914 -0.00027
 C -1.28486 2.75627 -0.00014
 H -3.06694 2.01868 0.86796
 H -1.53228 3.81466 -0.00021
 H 0.80976 3.11937 -0.00046
 Se 2.07955 0.38695 0.00002
 S 1.44985 -1.74266 0.00011
 H -3.06829 2.01891 -0.86616

SSel

C -0.89789 -0.52627 0.00000
 C -2.32032 -0.28617 0.00000
 C -2.87587 0.97551 0.00000
 C -2.01566 2.07448 0.00000
 C -0.61215 1.92208 0.00000
 C 0.00000 0.61165 0.00000
 H -2.96242 -1.16079 0.00000
 H -3.95217 1.10967 0.00000
 H -2.42541 3.08106 0.00000
 C 0.15601 3.10714 0.00000
 C 1.42995 0.58585 0.00000
 C 2.15991 1.81568 0.00000
 C 1.54672 3.05439 0.00000
 H -0.35708 4.06436 0.00000
 H 2.14029 3.96220 0.00000
 H 3.24487 1.75904 0.00000
 S 2.50350 -0.78144 0.00000
 Se -0.49059 -2.31079 0.00000
 H 1.51150 -1.75183 0.00000

SSe1'

C -0.36893 -1.34227 -0.00159
 C -1.34323 -2.31296 0.05689
 C -2.70432 -1.91389 0.09620
 C -3.06372 -0.58435 0.06592
 C -2.07215 0.43191 0.00886
 C -0.70278 0.03182 -0.01294
 H -1.09090 -3.36870 0.06646
 H -3.46855 -2.68264 0.14646
 H -4.11068 -0.29780 0.08988
 C -2.35808 1.82393 -0.03094
 C 0.28604 1.03755 -0.04208
 C 0.00942 2.38234 -0.09541
 C -1.35349 2.76894 -0.08916
 H -3.39677 2.14144 -0.02075
 H -1.59785 3.82523 -0.12851
 H 0.79089 3.13458 -0.13295
 Se 2.08104 0.32862 0.06043
 S 1.37554 -1.76200 -0.21086
 H 2.13753 0.32869 1.56409

SSe2

C -0.95245 -0.46395 0.00000
 C -2.35912 -0.16173 0.00000
 C -2.84300 1.13164 0.00000
 C -1.92583 2.18439 0.00000
 C -0.52933 1.96422 0.00000
 C 0.00000 0.62470 0.00000
 H -3.04358 -1.00362 0.00000
 H -3.91007 1.32636 0.00000
 H -2.28485 3.21037 0.00000
 C 0.31872 3.09314 0.00000
 C 1.41661 0.47894 0.00000
 C 2.22783 1.64689 0.00000
 C 1.69813 2.92944 0.00000
 H -0.11973 4.08659 0.00000
 H 2.36015 3.78880 0.00000
 H 3.30756 1.53505 0.00000
 S 2.23942 -1.07754 0.00000
 Se -0.52726 -2.22824 0.00000
 H 3.47715 -0.50893 0.00000

SSe2'

C -0.36869 -1.34238 -0.00159
 C -1.34280 -2.31325 0.05703
 C -2.70399 -1.91450 0.09641
 C -3.06373 -0.58509 0.06597

C -2.07243 0.43141 0.00861
 C -0.70293 0.03167 -0.01330
 H -1.09024 -3.36895 0.06700
 H -3.46800 -2.68348 0.14672
 H -4.11078 -0.29882 0.08985
 C -2.35874 1.82337 -0.03112
 C 0.28540 1.03788 -0.04224
 C 0.00859 2.38262 -0.09522
 C -1.35449 2.76873 -0.08906
 H -3.39751 2.14061 -0.02091
 H -1.59927 3.82493 -0.12823
 H 0.78989 3.13506 -0.13217
 Se 2.08116 0.32903 0.06051
 S 1.37638 -1.76174 -0.21099
 H 2.13713 0.32868 1.56345

SSe3

C 0.39311 1.03737 0.00685
 C 0.07018 2.35392 -0.15065
 C -1.30039 2.75417 -0.10634
 C -2.34869 1.86085 0.00734
 C -2.09823 0.47440 0.08456
 C -0.67915 0.04122 0.31002
 H 0.83350 3.10424 -0.32885
 H -1.52114 3.81285 -0.21018
 H -3.37443 2.21283 -0.03521
 C -3.07942 -0.52599 0.01994
 C -0.34519 -1.38679 0.01175
 C -1.36226 -2.30286 -0.10902
 C -2.71076 -1.86239 -0.06840
 H -4.12650 -0.24533 -0.03098
 H -3.49067 -2.61375 -0.15691
 H -1.15027 -3.35417 -0.27342
 S 1.34382 -1.81381 -0.05815
 Se 2.13962 0.33561 0.01469
 H -0.65372 0.03028 1.43020

SSe4

C -0.35546 1.03833 0.06548
 C -0.02680 2.38809 -0.08030
 C 1.32292 2.79485 -0.15716
 C 2.34359 1.86478 -0.12215
 C 2.02453 0.48422 0.02793
 C 0.66216 0.09496 0.15777
 H -0.80927 3.13773 -0.15472
 H 1.54922 3.84926 -0.27643
 H 3.38102 2.16877 -0.22143

C 2.99131 -0.53541 -0.03562
 C 0.29022 -1.32995 0.40629
 C 1.37449 -2.31616 0.22498
 C 2.67123 -1.91468 0.03829
 H 4.03370 -0.25354 -0.17171
 H 3.46732 -2.64746 -0.04211
 H 1.12937 -3.37111 0.31895
 S -1.27112 -1.68556 -0.55180
 Se -2.12325 0.29640 0.13972
 H -0.01207 -1.40661 1.47287

SSe4'

C -0.36873 -1.34973 0.19135
 C -1.39182 -2.27610 -0.02833
 C -2.72277 -1.84586 -0.21943
 C -3.03614 -0.50100 -0.23467
 C -2.00787 0.45598 -0.00177
 C -0.68366 0.00764 0.27208
 H -1.16256 -3.33647 -0.08048
 H -3.49407 -2.58764 -0.39870
 H -4.04673 -0.16449 -0.44420
 C -2.21148 1.84227 -0.13051
 C 0.38956 0.97694 0.62213
 C 0.08525 2.39291 0.38494
 C -1.17515 2.79546 0.02233
 H -3.20861 2.19773 -0.38290
 H -1.39883 3.84831 -0.11362
 H 0.86402 3.12552 0.58105
 Se 2.02114 0.27783 -0.34805
 S 1.36133 -1.77373 0.35774
 H 0.68362 0.85932 1.68016

SSe5

C -0.36777 1.00501 0.01240
 C -0.03234 2.35244 -0.07886
 C 1.32436 2.77194 -0.10751
 C 2.35206 1.87670 -0.02203
 C 2.06691 0.43727 0.20360
 C 0.64428 0.02468 0.06871
 H -0.81172 3.10506 -0.15188
 H 1.53846 3.83061 -0.21471
 H 3.38868 2.19890 -0.01706
 C 3.08006 -0.62234 -0.02664
 C 0.31344 -1.34709 0.01792
 C 1.32450 -2.30338 -0.08272
 C 2.69280 -1.93010 -0.11146
 H 4.12773 -0.33799 -0.01912

H 3.44123 -2.70856 -0.22066
 H 1.06656 -3.35562 -0.15787
 S -1.39727 -1.78408 0.01010
 Se -2.14585 0.34599 0.00135
 H 2.17454 0.45854 1.33337

STeo

C 0.09471 1.03463 -0.00009
 C -0.12089 2.41220 0.00010
 C -1.42896 2.90385 0.00013
 C -2.53213 2.04407 -0.00001
 C -2.36238 0.66197 -0.00011
 C -1.01937 0.12710 -0.00014
 H 0.70851 3.11262 0.00019
 H -1.58886 3.97805 0.00028
 H -3.53649 2.45592 -0.00001
 C -3.49980 -0.23918 -0.00013
 C -0.83293 -1.26669 -0.00008
 C -1.99613 -2.22442 0.00010
 C -3.34371 -1.57242 0.00010
 H -4.49154 0.20314 -0.00020
 H -4.20205 -2.23764 0.00027
 H -1.91266 -2.89551 0.86972
 S 0.72529 -1.98653 0.00005
 Te 2.06886 0.13032 -0.00001
 H -1.91280 -2.89550 -0.86957

STeo'

C -0.75578 -1.38900 0.00014
 C -1.80639 -2.31099 0.00027
 C -3.12061 -1.84986 0.00001
 C -3.41974 -0.47956 -0.00026
 C -2.40801 0.47067 -0.00015
 C -1.02530 0.02711 0.00006
 H -1.60100 -3.37637 0.00036
 H -3.93116 -2.57249 -0.00010
 H -4.45559 -0.15485 -0.00059
 C -2.70058 1.89126 -0.00032
 C 0.00630 0.97181 0.00032
 C -0.27313 2.45009 0.00056
 C -1.72654 2.81554 -0.00002
 H -3.74510 2.18849 -0.00051
 H -1.96041 3.87607 0.00028
 H 0.21581 2.91879 -0.86875
 Te 2.00969 0.20758 -0.00013
 S 0.88357 -2.01093 0.00012
 H 0.21499 2.91871 0.87042

STem

C 0.03920 1.01310 0.00012
 C -0.23425 2.38582 0.00018
 C -1.55219 2.89025 0.00022
 C -2.61819 2.02401 0.00016
 C -2.39182 0.61027 0.00005
 C -1.02933 0.08890 0.00010
 H 0.58407 3.10101 0.00020
 H -1.71069 3.96367 0.00030
 H -3.64031 2.38972 0.00019
 C -3.45518 -0.27097 -0.00036
 C -0.80370 -1.34241 0.00002
 C -1.86505 -2.20749 -0.00047
 C -3.25960 -1.72198 -0.00023
 H -4.47354 0.11053 -0.00056
 H -3.81618 -2.15173 -0.85690
 H -1.70635 -3.28134 -0.00083
 S 0.83653 -2.02171 0.00063
 Te 2.08104 0.18363 -0.00018
 H -3.81502 -2.15049 0.85792

STem'

C -0.77227 -1.35348 0.00013
 C -1.84269 -2.26425 -0.00012
 C -3.18773 -1.84894 -0.00042
 C -3.49208 -0.50810 -0.00047
 C -2.43653 0.45819 -0.00013
 C -1.04096 0.03292 0.00017
 H -1.62375 -3.32847 -0.00014
 H -3.97354 -2.59691 -0.00059
 H -4.52130 -0.16284 -0.00069
 C -2.72558 1.80738 0.00019
 C 0.01860 1.02004 0.00007
 C -0.27807 2.35166 -0.00008
 C -1.67950 2.83486 0.00050
 H -3.76307 2.13456 0.00032
 H -1.85764 3.51234 0.85908
 H 0.49743 3.11185 -0.00065
 Te 2.07315 0.21079 -0.00020
 S 0.86985 -2.02044 0.00067
 H -1.85888 3.51390 -0.85675

STep

C -0.08243 1.02610 0.00015
 C 0.14452 2.40332 -0.00023
 C 1.45379 2.88289 -0.00056
 C 2.54518 2.00621 -0.00021

C 2.35359 0.63114 -0.00006
 C 1.01969 0.11781 -0.00027
 H -0.68006 3.10968 -0.00038
 H 1.62748 3.95479 -0.00099
 H 3.55470 2.40752 -0.00020
 C 3.53133 -0.30962 0.00085
 C 0.81649 -1.29593 -0.00043
 C 1.92211 -2.21804 -0.00030
 C 3.19363 -1.75720 0.00024
 H 4.17772 -0.09959 0.86915
 H 4.02001 -2.46308 0.00048
 H 1.71648 -3.28364 -0.00091
 S -0.75409 -1.99058 -0.00047
 Te -2.07534 0.14236 0.00021
 H 4.17967 -0.09902 -0.86582

STep'

C -0.73807 -1.38884 -0.00010
 C -1.77857 -2.32403 0.00026
 C -3.09520 -1.87756 0.00031
 C -3.40081 -0.50760 0.00012
 C -2.39437 0.44284 -0.00013
 C -1.02609 0.01277 -0.00036
 H -1.56071 -3.38707 0.00031
 H -3.90105 -2.60519 0.00047
 H -4.44011 -0.19132 0.00020
 C -2.71942 1.91571 0.00009
 C 0.01373 0.98177 -0.00015
 C -0.26726 2.39052 -0.00015
 C -1.54823 2.83149 -0.00026
 H -3.35477 2.16112 0.86753
 H -1.74989 3.89961 -0.00047
 H 0.55028 3.10520 -0.00019
 Te 2.01693 0.23100 0.00016
 S 0.91608 -2.00112 -0.00045
 H -3.35570 2.16141 -0.86656

STe1

C 0.89226 -1.32392 0.01520
 C 1.93627 -2.21496 -0.11765
 C 3.25444 -1.70937 -0.19002
 C 3.47979 -0.35212 -0.12372
 C 2.41028 0.57705 -0.01004
 C 1.06266 0.08683 0.04140
 H 1.76162 -3.28572 -0.15625
 H 4.08220 -2.40296 -0.29300
 H 4.49469 0.03272 -0.16857

C 2.63401 1.97893 0.04655
 C -0.00599 1.02544 0.10067
 C 0.24541 2.38111 0.15662
 C 1.57957 2.85711 0.13912
 H 3.65558 2.34575 0.01482
 H 1.75766 3.92646 0.18983
 H -0.56313 3.10483 0.20918
 Te -2.05642 0.20609 -0.10605
 S -0.77402 -2.01091 0.23600
 H -0.80287 -2.09954 1.59373

STe1'

C -0.03150 1.04425 -0.06637
 C -0.30095 2.39835 -0.11853
 C -1.64781 2.82775 -0.09650
 C -2.67126 1.90644 -0.02544
 C -2.41607 0.50965 0.01324
 C -1.05611 0.05662 -0.02291
 H 0.49122 3.13944 -0.16888
 H -1.86497 3.89023 -0.13230
 H -3.70348 2.24416 -0.00233
 C -3.45887 -0.45221 0.08944
 C -0.80474 -1.34063 -0.01272
 C -1.83444 -2.25510 0.07032
 C -3.17320 -1.79789 0.12404
 H -4.48736 -0.10573 0.12743
 H -3.97358 -2.52763 0.19027
 H -1.63095 -3.32147 0.08592
 S 0.87715 -1.97443 -0.23479
 Te 1.98894 0.20487 0.04053
 H 2.07948 0.23498 1.82136

STe2

C 0.00580 1.02555 0.10037
 C -0.24566 2.38123 0.15623
 C -1.57977 2.85708 0.13877
 C -2.63418 1.97880 0.04639
 C -2.41052 0.57694 -0.00999
 C -1.06271 0.08685 0.04129
 H 0.56295 3.10492 0.20871
 H -1.75798 3.92644 0.18901
 H -3.65574 2.34567 0.01467
 C -3.47985 -0.35241 -0.12327
 C -0.89236 -1.32381 0.01511
 C -1.93618 -2.21510 -0.11746
 C -3.25434 -1.70967 -0.18944
 H -4.49485 0.03222 -0.16787

H -4.08215 -2.40329 -0.29186
 H -1.76121 -3.28580 -0.15645
 S 0.77451 -2.01094 0.23513
 Te 2.05639 0.20621 -0.10575
 H 0.80326 -2.10099 1.59293

STe2'

C 0.80452 -1.34063 -0.01273
 C 1.83400 -2.25515 0.07102
 C 3.17282 -1.79810 0.12482
 C 3.45879 -0.45252 0.08968
 C 2.41616 0.50950 0.01306
 C 1.05614 0.05665 -0.02307
 H 1.63039 -3.32150 0.08686
 H 3.97312 -2.52787 0.19161
 H 4.48736 -0.10633 0.12762
 C 2.67142 1.90625 -0.02594
 C 0.03168 1.04441 -0.06642
 C 0.30117 2.39847 -0.11860
 C 1.64803 2.82766 -0.09695
 H 3.70365 2.24396 -0.00296
 H 1.86549 3.89008 -0.13296
 H -0.49104 3.13954 -0.16889
 Te -1.98894 0.20498 0.04090
 S -0.87722 -1.97436 -0.23616
 H -2.07720 0.23369 1.82112

STe3

C 0.05266 1.04372 -0.00111
 C -0.24400 2.36795 -0.13916
 C -1.60049 2.82575 -0.09029
 C -2.66881 1.96579 0.01652
 C -2.46252 0.56608 0.07699
 C -1.05572 0.06751 0.29444
 H 0.53575 3.10428 -0.30930
 H -1.78350 3.89287 -0.17941
 H -3.68571 2.34431 -0.01487
 C -3.49858 -0.36876 0.00973
 C -0.81483 -1.39084 0.01060
 C -1.89973 -2.24003 -0.10343
 C -3.21377 -1.72932 -0.07368
 H -4.52630 -0.02329 -0.04017
 H -4.03686 -2.43322 -0.16129
 H -1.74480 -3.30337 -0.25411
 S 0.79856 -2.03745 -0.03863
 Te 2.07570 0.19855 0.00305
 H -1.03723 0.04572 1.41515

STe4

C -0.01086 1.06199 0.06250
 C 0.31008 2.41789 -0.08519
 C 1.64842 2.85395 -0.17747
 C 2.67949 1.93769 -0.14242
 C 2.38213 0.55381 0.01921
 C 1.02459 0.12806 0.14954
 H -0.47968 3.16127 -0.15162
 H 1.85622 3.91187 -0.30002
 H 3.71326 2.25417 -0.24363
 C 3.39499 -0.42169 -0.01213
 C 0.72024 -1.31761 0.41199
 C 1.85922 -2.25312 0.28582
 C 3.14096 -1.80923 0.09988
 H 4.42350 -0.09196 -0.14622
 H 3.96742 -2.51008 0.04728
 H 1.65197 -3.31374 0.40381
 S -0.73937 -1.88997 -0.60641
 Te -2.04972 0.17910 0.09525
 H 0.38721 -1.39581 1.46945

STe4'

C -0.78132 -1.36400 0.29214
 C -1.80310 -2.24316 -0.05552
 C -3.08644 -1.76227 -0.39948
 C -3.33952 -0.40756 -0.44490
 C -2.31552 0.50976 -0.08133
 C -1.04685 0.01676 0.35484
 H -1.60452 -3.30991 -0.09468
 H -3.85844 -2.47264 -0.67663
 H -4.30197 -0.02948 -0.77557
 C -2.47940 1.90741 -0.20319
 C -0.01619 0.97123 0.81368
 C -0.28639 2.38275 0.67303
 C -1.47413 2.83168 0.12812
 H -3.42991 2.28158 -0.57761
 H -1.66274 3.89407 0.01612
 H 0.44165 3.09258 1.05726
 Te 1.91488 0.18513 -0.33583
 S 0.88875 -1.92903 0.64051
 H 0.39547 0.72583 1.80185

STe5

C -0.02355 1.01228 0.01403
 C 0.28937 2.36614 -0.07605
 C 1.63167 2.83461 -0.10846
 C 2.67810 1.96752 -0.01716

C 2.43064 0.52104 0.21315
 C 1.01758 0.04889 0.06114
 H -0.50462 3.10469 -0.14359
 H 1.81371 3.89866 -0.22209
 H 3.70749 2.31294 -0.01482
 C 3.50532 -0.47527 -0.01534
 C 0.77374 -1.34901 0.01070
 C 1.84834 -2.23614 -0.09980
 C 3.19601 -1.79991 -0.12022
 H 4.53373 -0.12740 0.00313
 H 3.98391 -2.53771 -0.23332
 H 1.64495 -3.29996 -0.18259
 S -0.86560 -2.01577 0.02422
 Te -2.07559 0.21203 -0.00211
 H 2.51802 0.53492 1.34367

SeTeo

C 0.15560 1.25049 0.00006
 C 0.52049 2.59700 0.00012
 C 1.87140 2.95011 0.00009
 C 2.87520 1.97678 -0.00005
 C 2.55889 0.62146 -0.00007
 C 1.16471 0.22416 0.00005
 H -0.23000 3.38160 0.00017
 H 2.14394 4.00136 0.00013
 H 3.91814 2.27801 -0.00014
 C 3.60229 -0.38662 -0.00031
 C 0.84912 -1.14358 0.00011
 C 1.91218 -2.20979 0.00051
 C 3.31817 -1.69803 -0.00014
 H 4.63213 -0.04203 -0.00065
 H 4.10635 -2.44497 -0.00032
 H 1.76623 -2.87179 -0.86809
 Se -0.90009 -1.76315 -0.00010
 Te -1.93209 0.64276 -0.00001
 H 1.76673 -2.87037 0.87031

SeTeo'

C 0.71564 -1.29128 0.00004
 C 1.62059 -2.35326 0.00010
 C 2.98959 -2.09302 0.00017
 C 3.48044 -0.78144 0.00007
 C 2.61567 0.30567 -0.00003
 C 1.18091 0.07157 0.00004
 H 1.26531 -3.37861 0.00016
 H 3.68567 -2.92641 0.00030
 H 4.55191 -0.60711 0.00005

C 3.12483 1.66356 -0.00033
 C 0.30827 1.16816 0.00006
 C 0.81628 2.58644 0.00040
 C 2.30677 2.72743 -0.00024
 H 4.20298 1.79359 -0.00072
 H 2.70086 3.73940 -0.00053
 H 0.40694 3.12511 0.87037
 Te -1.80544 0.79739 -0.00000
 Se -1.12619 -1.71646 -0.00008
 H 0.40595 3.12619 -0.86844

SeTem

C 0.23905 1.22114 -0.00004
 C 0.68061 2.55116 -0.00003
 C 2.04746 2.89655 -0.00006
 C 3.00007 1.90734 -0.00011
 C 2.60318 0.53198 -0.00003
 C 1.18662 0.17257 0.00006
 H -0.04581 3.35981 0.00002
 H 2.33332 3.94326 -0.00005
 H 4.05925 2.14545 -0.00014
 C 3.56004 -0.46354 -0.00010
 C 0.80778 -1.22586 0.00002
 C 1.76282 -2.20333 0.00002
 C 3.20485 -1.88342 0.00019
 H 4.61440 -0.19731 -0.00021
 H 3.70703 -2.37215 0.85872
 H 1.48642 -3.25333 -0.00001
 Se -1.02712 -1.76907 -0.00010
 Te -1.91337 0.72823 0.00006
 H 3.70778 -2.37313 -0.85727

SeTem'

C 0.76943 -1.24198 0.00004
 C 1.72152 -2.27272 0.00002
 C 3.10739 -2.02597 0.00002
 C 3.56813 -0.73143 -0.00009
 C 2.63680 0.35518 -0.00011
 C 1.19711 0.10321 -0.00005
 H 1.37911 -3.30398 0.00015
 H 3.79723 -2.86326 0.00011
 H 4.63101 -0.51075 -0.00009
 C 3.09677 1.65620 -0.00029
 C 0.27331 1.22070 -0.00018
 C 0.74144 2.50310 -0.00002
 C 2.19096 2.80743 0.00029
 H 4.16763 1.84690 -0.00047

H 2.45181 3.45903 -0.85714
 H 0.06883 3.35608 0.00004
 Te -1.89078 0.76845 -0.00003
 Se -1.07187 -1.75419 0.00005
 H 2.45164 3.45692 0.85948

SeTep

C -0.17011 1.24084 -0.00011
 C -0.54568 2.58582 -0.00010
 C -1.89695 2.92625 0.00007
 C -2.88682 1.93719 0.00011
 C -2.54906 0.59110 0.00002
 C -1.16682 0.21568 -0.00007
 H 0.19903 3.37611 -0.00012
 H -2.18330 3.97368 0.00021
 H -3.93393 2.22687 0.00018
 C -3.62936 -0.46072 0.00010
 C -0.83236 -1.17063 -0.00001
 C -1.84023 -2.19488 -0.00009
 C -3.15285 -1.86733 -0.00027
 H -4.29474 -0.31370 -0.86693
 H -3.90368 -2.65301 -0.00061
 H -1.53323 -3.23612 -0.00013
 Se 0.92456 -1.76364 0.00009
 Te 1.93327 0.65547 -0.00003
 H -4.29399 -0.31416 0.86781

SeTep'

C -0.70491 -1.28908 0.00013
 C -1.60048 -2.36061 0.00007
 C -2.96889 -2.11135 -0.00006
 C -3.46291 -0.79975 -0.00004
 C -2.60081 0.28473 0.00000
 C -1.18340 0.05812 0.00007
 H -1.23560 -3.38269 0.00002
 H -3.66176 -2.94724 -0.00023
 H -4.53627 -0.63184 0.00003
 C -3.14670 1.69073 0.00015
 C -0.30316 1.17749 -0.00009
 C -0.79789 2.52671 -0.00022
 C -2.12943 2.77320 -0.00009
 H -3.81257 1.83442 0.86755
 H -2.48869 3.79904 -0.00014
 H -0.09721 3.35673 -0.00042
 Te 1.80715 0.81560 0.00004
 Se 1.14897 -1.70515 -0.00005
 H -3.81320 1.83443 -0.86673

SeTe1

C 0.88199 -1.21410 -0.03148
 C 1.81588 -2.21945 -0.15791
 C 3.18620 -1.87660 -0.20318
 C 3.56695 -0.55624 -0.11926
 C 2.61270 0.49075 -0.00846
 C 1.21237 0.16665 0.01914
 H 1.51948 -3.26237 -0.21243
 H 3.92714 -2.66309 -0.29966
 H 4.62025 -0.29177 -0.14486
 C 3.00895 1.85243 0.07297
 C 0.27110 1.23248 0.09069
 C 0.69095 2.54485 0.17338
 C 2.07254 2.85411 0.17181
 H 4.06897 2.08782 0.05752
 H 2.38157 3.89210 0.24172
 H -0.02207 3.36243 0.23642
 Te -1.88658 0.74831 -0.11634
 Se -0.97937 -1.75950 0.13240
 H -1.01227 -1.86348 1.62311

SeTe1'

C -0.32969 1.23184 -0.06839
 C -0.77614 2.53707 -0.15415
 C -2.16632 2.79139 -0.14945
 C -3.05974 1.74621 -0.06189
 C -2.62356 0.39651 0.01082
 C -1.21462 0.11733 -0.00640
 H -0.08665 3.37387 -0.21872
 H -2.51902 3.81560 -0.21178
 H -4.12781 1.94417 -0.05254
 C -3.54198 -0.68354 0.10086
 C -0.80123 -1.23992 0.03499
 C -1.71187 -2.26984 0.13221
 C -3.09749 -1.98330 0.16671
 H -4.60501 -0.46269 0.12270
 H -3.80295 -2.80428 0.24291
 H -1.38207 -3.30362 0.17378
 Se 1.07456 -1.71735 -0.15797
 Te 1.80849 0.75195 0.06613
 H 1.88281 0.86274 1.84384

SeTe2

C -0.27128 1.23254 0.09062
 C -0.69128 2.54481 0.17411
 C -2.07290 2.85394 0.17260
 C -3.00920 1.85218 0.07361

C -2.61277 0.49056 -0.00854
 C -1.21245 0.16665 0.01861
 H 0.02170 3.36240 0.23773
 H -2.38191 3.89190 0.24298
 H -4.06926 2.08737 0.05888
 C -3.56696 -0.55649 -0.11950
 C -0.88189 -1.21405 -0.03220
 C -1.81567 -2.21942 -0.15915
 C -3.18603 -1.87674 -0.20434
 H -4.62030 -0.29210 -0.14420
 H -3.92679 -2.66336 -0.30099
 H -1.51913 -3.26228 -0.21409
 Se 0.97945 -1.75926 0.13352
 Te 1.88666 0.74825 -0.11691
 H 1.01095 -1.86174 1.62442

SeTe2'

C 0.80136 -1.23985 0.03476
 C 1.71196 -2.26994 0.13195
 C 3.09755 -1.98347 0.16641
 C 3.54204 -0.68364 0.10104
 C 2.62364 0.39643 0.01099
 C 1.21473 0.11737 -0.00652
 H 1.38205 -3.30369 0.17354
 H 3.80302 -2.80443 0.24266
 H 4.60503 -0.46273 0.12355
 C 3.06013 1.74609 -0.06170
 C 0.32992 1.23203 -0.06858
 C 0.77658 2.53710 -0.15414
 C 2.16684 2.79133 -0.14950
 H 4.12824 1.94380 -0.05196
 H 2.51954 3.81551 -0.21214
 H 0.08721 3.37404 -0.21866
 Te -1.80871 0.75205 0.06609
 Se -1.07465 -1.71746 -0.15781
 H -1.88289 0.86354 1.84376

SeTe3

C -0.22290 1.25729 -0.00430
 C -0.68132 2.53851 -0.13962
 C -2.07850 2.83096 -0.09689
 C -3.03733 1.84728 0.00816
 C -2.66510 0.48596 0.07239
 C -1.20726 0.15344 0.28711
 H 0.00523 3.36356 -0.30539
 H -2.38839 3.86829 -0.18750
 H -4.09213 2.10144 -0.02602

C -3.59196 -0.56207 0.01276
 C -0.81131 -1.27273 0.02190
 C -1.79147 -2.23426 -0.09042
 C -3.15952 -1.87936 -0.06338
 H -4.65141 -0.33092 -0.03481
 H -3.89625 -2.67358 -0.14632
 H -1.52095 -3.27577 -0.23215
 Se 0.99837 -1.78917 -0.02717
 Te 1.90897 0.74300 0.00772
 H -1.18732 0.15277 1.40850

SeTe4

C 0.21723 1.27643 0.08152
 C 0.66275 2.57517 -0.18873
 C 2.03216 2.86700 -0.36297
 C 2.96883 1.85747 -0.29173
 C 2.54751 0.52975 0.00271
 C 1.16157 0.25217 0.22797
 H -0.05355 3.38526 -0.29510
 H 2.33535 3.88523 -0.58374
 H 4.02180 2.05723 -0.46603
 C 3.46226 -0.53988 0.01635
 C 0.74996 -1.12684 0.62500
 C 1.78642 -2.16607 0.59250
 C 3.09065 -1.87629 0.28294
 H 4.50740 -0.32399 -0.19703
 H 3.84532 -2.65550 0.27328
 H 1.49535 -3.17666 0.86750
 Se -0.84703 -1.69886 -0.50963
 Te -1.91793 0.65012 0.19578
 H 0.30394 -1.11027 1.63474

SeTe4'

C -0.72076 -1.31094 0.14530
 C -1.59763 -2.30958 -0.26191
 C -2.94754 -2.01558 -0.55774
 C -3.40941 -0.71853 -0.49280
 C -2.53526 0.31881 -0.06687
 C -1.19278 0.00400 0.31350
 H -1.23812 -3.32646 -0.38604
 H -3.60403 -2.81619 -0.88257
 H -4.42707 -0.47270 -0.78034
 C -2.93106 1.67560 -0.06912
 C -0.32607 1.08072 0.83390
 C -0.83056 2.43186 0.82760
 C -2.08812 2.72337 0.33293
 H -3.93894 1.91366 -0.40242

H -2.45202 3.74511 0.31526
 H -0.21874 3.21627 1.26579
 Te 1.68756 0.80574 -0.43004
 Se 1.15962 -1.65467 0.45375
 H 0.17397 0.82266 1.77605

SeTe5

C 0.25954 1.21571 0.01038
 C 0.74118 2.52033 -0.08212
 C 2.12858 2.82515 -0.11066
 C 3.05951 1.83600 -0.01395
 C 2.63433 0.43195 0.21336
 C 1.17269 0.12871 0.05774
 H 0.04347 3.35053 -0.15306
 H 2.43854 3.85918 -0.22411
 H 4.12387 2.05083 -0.00664
 C 3.58986 -0.68026 -0.01000
 C 0.77813 -1.23369 0.00307
 C 1.74390 -2.23587 -0.09695
 C 3.13412 -1.96049 -0.11657
 H 4.65072 -0.44929 0.00874
 H 3.83209 -2.78423 -0.22672
 H 1.42357 -3.27088 -0.17714
 Se -1.05755 -1.75717 0.00856
 Te -1.89846 0.75890 0.00033
 H 2.71313 0.43946 1.34480

Apéndice E

**Estructuras estudiadas en el
capítulo 7.**

OOo

C -1.27760 1.03648 0.03930
 C -2.45400 0.26819 0.46189
 C -2.55593 -1.04187 -0.03140
 C -1.36363 -1.74566 -0.10984
 C -0.07247 -1.10040 -0.01378
 C 0.00950 0.32118 0.05887
 H -3.50312 -1.58529 -0.04856
 H -1.37825 -2.83778 -0.11112
 C 1.07285 -1.91001 -0.06084
 C 1.31466 0.98160 0.04802
 C 2.46401 0.06606 0.03139
 C 2.34673 -1.30431 -0.03332
 H 0.97122 -2.99221 -0.11264
 H 3.24024 -1.92948 -0.04637
 H 3.44036 0.54261 0.09956
 O 1.51088 2.21872 0.09239
 O -1.47027 2.20311 -0.35772

OOm

C 1.27898 1.00280 0.00000
 C 2.51644 0.15385 0.00000
 C 2.63133 -1.23827 0.00000
 C 1.33386 -1.80629 0.00000
 C 0.06208 -1.11611 0.00000
 C 0.00000 0.30483 0.00000
 H 1.23891 -2.89981 0.00000
 C -1.09809 -1.90962 0.00000
 C -1.29473 0.97502 0.00000
 C -2.46180 0.07283 0.00000
 C -2.36973 -1.29971 0.00000
 H -1.00145 -2.99342 0.00000
 H -3.26979 -1.91451 0.00000
 H -3.42928 0.57138 0.00000
 O -1.49627 2.21074 0.00000
 O 1.42875 2.24112 0.00000
 H 3.41180 0.78560 0.00000

OOp

C 1.30117 0.94518 -0.05740
 C 2.48587 0.05619 0.07177
 C 2.40190 -1.30350 0.21031
 C 1.19152 -1.97828 -0.14312
 C 0.00275 -1.15350 -0.11780
 C 0.00621 0.28194 -0.05473
 C -1.20600 -1.87277 -0.10069
 C -1.25555 1.01562 0.01997

C -2.46095 0.17503 0.10295
 C -2.43677 -1.19884 0.06323
 H -1.15659 -2.95280 -0.20190
 H -3.36519 -1.76777 0.12061
 H -3.39944 0.72052 0.18692
 O -1.38957 2.26220 0.03003
 O 1.51339 2.17531 -0.09815
 H 3.44290 0.58066 0.06275
 H 3.30679 -1.88310 0.40951

SSo

C -0.38845 -1.27170 -0.00004
 C 0.14243 -2.53861 0.00066
 C 1.57564 -2.50131 0.00004
 C 2.34957 -1.34187 -0.00015
 C 1.73789 -0.06127 -0.00022
 C 0.30656 -0.03307 -0.00068
 H 2.12305 -3.45022 0.00040
 H 3.44039 -1.40060 0.00035
 C 2.42727 1.18675 -0.00002
 C -0.37947 1.20598 -0.00056
 C 0.30991 2.40748 -0.00001
 C 1.73020 2.38087 0.00035
 H 3.51671 1.18766 0.00014
 H 2.27261 3.32526 0.00063
 H -0.22053 3.35760 0.00044
 S -2.16657 1.08767 0.00024
 S -2.20852 -1.06386 -0.00012

SSm

C -1.29410 -0.25619 0.00000
 C -2.43711 0.53186 0.00000
 C -2.38637 1.97106 0.00000
 C -1.09205 2.50521 0.00000
 C 0.11402 1.74501 0.00000
 C 0.00000 0.31953 0.00000
 H -0.95929 3.59377 0.00000
 C 1.43417 2.29091 0.00000
 C 1.15835 -0.49628 0.00000
 C 2.42753 0.05753 0.00000
 C 2.54770 1.47397 0.00000
 H 1.54785 3.37429 0.00000
 H 3.54467 1.91335 0.00000
 H 3.31584 -0.56929 0.00000
 S 0.85718 -2.26143 0.00000
 S -1.28676 -2.06356 0.00000
 H -3.40880 0.03206 0.00000

SSp

C -0.45606 1.21207 -0.00057
 C 0.15396 2.44945 -0.00112
 C 1.58261 2.51659 -0.00134
 C 2.45239 1.42251 -0.00064
 C 1.77273 0.15166 0.00037
 C 0.33539 0.03912 0.00003
 C 2.49001 -1.08457 0.00076
 C -0.30239 -1.22920 0.00030
 C 0.43135 -2.39965 0.00096
 C 1.85043 -2.30964 0.00108
 H 3.57591 -1.01710 0.00079
 H 2.43168 -3.23092 0.00188
 H -0.05867 -3.37103 0.00163
 S -2.10000 -1.19729 -0.00315
 S -2.23534 0.95438 0.00322
 H -0.44167 3.36431 -0.00129
 H 1.99585 3.53124 -0.00310

SSoc

C -1.10395 -0.30462 0.00100
 C -2.16937 0.48991 0.00091
 C -2.12461 1.87871 0.00004
 C -0.81012 2.36961 -0.00010
 C 0.34946 1.53568 0.00014
 C 0.23610 0.07382 0.00047
 H -2.99033 2.53494 -0.00042
 H -0.65136 3.44744 -0.00042
 C 1.65609 2.09990 -0.00018
 C 1.39709 -0.79927 0.00032
 C 2.64158 -0.13967 -0.00026
 C 2.76078 1.26286 -0.00041
 H 1.77024 3.18251 -0.00035
 H 3.75947 1.70078 -0.00076
 H 3.53798 -0.75434 -0.00052
 S 1.24150 -2.52438 0.00011
 S -2.64302 -1.28267 -0.00069

SeSeo

C -1.27188 0.30556 0.00000
 C -2.50938 0.89057 0.00000
 C -2.43906 2.31874 0.00000
 C -1.24899 3.03932 0.00000
 C 0.00699 2.37621 0.00000
 C 0.00000 0.93949 0.00000
 H -3.36937 2.89613 0.00000
 H -1.25783 4.13169 0.00000

C 1.26292 3.04779 0.00000
 C 1.23368 0.23931 0.00000
 C 2.43965 0.91702 0.00000
 C 2.44612 2.33521 0.00000
 H 1.27550 4.13718 0.00000
 H 3.40052 2.85967 0.00000
 H 3.38292 0.37346 0.00000
 Se 1.16163 -1.68294 0.00000
 Se -1.24845 -1.63628 0.00000

SeSem

C -1.26966 0.31709 0.00000
 C -2.44932 1.04292 0.00000
 C -2.48928 2.48159 0.00000
 C -1.22513 3.07843 0.00000
 C 0.01986 2.38465 0.00000
 C 0.00000 0.94830 0.00000
 H -1.14606 4.17239 0.00000
 C 1.29021 3.03440 0.00000
 C 1.22785 0.23641 0.00000
 C 2.44421 0.89346 0.00000
 C 2.46525 2.31239 0.00000
 H 1.31122 4.12345 0.00000
 H 3.42643 2.82514 0.00000
 H 3.38035 0.33946 0.00000
 Se 1.13946 -1.68158 0.00000
 Se -1.24716 -1.62224 0.00000
 H -3.39386 0.49166 0.00000

SeSep

C -1.24747 0.29789 0.00000
 C -2.42034 1.01931 0.00000
 C -2.36929 2.44454 0.00000
 C -1.20589 3.21303 0.00000
 C -0.00434 2.41618 0.00000
 C 0.00000 0.96743 0.00000
 C 1.27257 3.05153 0.00000
 C 1.23295 0.26400 0.00000
 C 2.44255 0.92575 0.00000
 C 2.45498 2.34298 0.00000
 H 1.26144 4.13943 0.00000
 H 3.41279 2.86178 0.00000
 H 3.37887 0.37114 0.00000
 Se 1.16652 -1.67638 0.00000
 Se -1.23286 -1.63152 0.00000
 H -3.38236 0.50127 0.00000
 H -3.34940 2.93931 0.00000

SeSeoc

C -0.89575 0.26433 -0.00003
 C -1.96548 1.05702 0.00007
 C -1.92309 2.44776 -0.00010
 C -0.61601 2.94855 -0.00003
 C 0.54748 2.12016 -0.00004
 C 0.44146 0.66110 -0.00016
 H -2.79352 3.09761 0.00000
 H -0.46369 4.02739 0.00004
 C 1.85051 2.69170 0.00007
 C 1.60436 -0.19498 -0.00014
 C 2.84382 0.45973 0.00002
 C 2.96026 1.86332 0.00008
 H 1.95728 3.77507 0.00016
 H 3.95675 2.30548 0.00020
 H 3.74367 -0.14945 0.00009
 Se 1.45276 -2.06398 -0.00000
 Se -2.49646 -0.84685 0.00003

TeTeo

C 0.00000 1.39939 0.00000
 C -0.22447 2.75186 0.00000
 C 0.94715 3.55766 0.00000
 C 2.21034 2.98025 0.00000
 C 2.39919 1.56885 0.00000
 C 1.23795 0.71367 0.00000
 H 0.87610 4.64819 0.00000
 H 3.10287 3.60908 0.00000
 C 3.68571 0.96395 0.00000
 C 1.39635 -0.70398 0.00000
 C 2.67051 -1.24471 0.00000
 C 3.81466 -0.40797 0.00000
 H 4.56736 1.60407 0.00000
 H 4.80358 -0.86387 0.00000
 H 2.80551 -2.32455 0.00000
 Te -0.39896 -2.08200 0.00000
 Te -2.00449 0.61764 0.00000

TeTem

C -1.27960 0.84489 0.00000
 C -2.46353 1.55362 0.00000
 C -2.51769 2.97858 0.00000
 C -1.27239 3.59326 0.00000
 C -0.01541 2.92227 0.00000
 C 0.00000 1.47185 0.00000
 H -1.20410 4.68984 0.00000
 C 1.22003 3.62847 0.00000

C 1.27651 0.83114 0.00000
 C 2.45567 1.55536 0.00000
 C 2.42728 2.97008 0.00000
 H 1.18279 4.71685 0.00000
 H 3.36494 3.52440 0.00000
 H 3.41783 1.04672 0.00000
 Te 1.43716 -1.40262 0.00000
 Te -1.48232 -1.46367 0.00000
 H -3.39868 0.97220 0.00000

TeTep

C 1.27043 0.81452 0.00000
 C 2.43080 1.57126 0.00000
 C 2.39104 2.99296 0.00000
 C 1.21106 3.72471 0.00000
 C 0.01069 2.93493 0.00000
 C 0.00000 1.47045 0.00000
 C -1.24539 3.60736 0.00000
 C -1.26474 0.79781 0.00000
 C -2.45067 1.51642 0.00000
 C -2.44627 2.93058 0.00000
 H -1.20531 4.69404 0.00000
 H -3.39253 3.46976 0.00000
 H -3.40883 0.99660 0.00000
 Te -1.47672 -1.44908 0.00000
 Te 1.51130 -1.39523 0.00000
 H 3.40662 1.07515 0.00000
 H 3.36002 3.50246 0.00000

TeTeoc

C -0.67296 1.21410 -0.00019
 C -1.14504 2.51002 0.00015
 C -2.56275 2.63611 0.00049
 C -3.38790 1.51668 0.00022
 C -2.86261 0.19260 -0.00015
 C -1.43192 0.01413 -0.00004
 H -3.03079 3.62337 0.00096
 H -4.47384 1.63314 0.00027
 C -3.69273 -0.96325 -0.00017
 C -0.87080 -1.30237 -0.00005
 C -1.72719 -2.39493 -0.00016
 C -3.13587 -2.22580 -0.00028
 H -4.77493 -0.83469 -0.00022
 H -3.77621 -3.10686 -0.00034
 H -1.32260 -3.40646 -0.00009
 Te 1.36224 -1.62615 0.00015
 Te 1.45155 1.52823 -0.00014

OSoc

C -1.08420 -0.35198 0.00121
 C -1.97854 0.63128 0.00083
 C -1.65526 1.98382 -0.00001
 C -0.26913 2.20750 0.00003
 C 0.71015 1.16343 0.00015
 C 0.29887 -0.24238 0.00032
 H -2.37265 2.80007 -0.00048
 H 0.09430 3.23482 -0.00023
 C 2.10371 1.44440 -0.00012
 C 1.25602 -1.36526 0.00014
 C 2.62939 -0.95928 -0.00042
 C 3.01306 0.38812 -0.00046
 H 2.44481 2.47809 -0.00015
 H 4.07966 0.62179 -0.00080
 H 3.38037 -1.74699 -0.00068
 O 0.85744 -2.56516 0.00053
 S -2.78940 -1.01652 -0.00074

OSo'

C 0.76663 -1.41683 0.08623
 C 2.17591 -1.44284 0.45891
 C 2.97883 -0.41734 -0.06929
 C 2.38375 0.83190 -0.15614
 C 0.95681 1.02545 -0.04273
 C 0.08464 -0.10549 0.04546
 H 4.06678 -0.49795 -0.11724
 H 3.00712 1.72860 -0.17549
 C 0.44715 2.33119 -0.06834
 C -1.33695 0.08092 0.04418
 C -1.79120 1.44216 0.11540
 C -0.93904 2.53006 0.02382
 H 1.12899 3.17686 -0.13975
 H -1.34493 3.54065 0.04215
 H -2.86167 1.59243 0.22984
 S -2.52670 -1.16243 -0.03888
 O 0.25895 -2.51210 -0.23029

OSm

C 1.11378 -0.73446 0.00000
 C 2.40319 -0.22644 0.00000
 C 2.66062 1.19500 0.00000
 C 1.51461 2.01146 0.00000
 C 0.16933 1.53853 0.00000
 C 0.00000 0.13061 0.00000
 H 1.63733 3.10094 0.00000
 C -1.04408 2.30038 0.00000

C -1.25948 -0.48913 0.00000
 C -2.42493 0.25324 0.00000
 C -2.27851 1.67298 0.00000
 H -0.98564 3.38806 0.00000
 H -3.18396 2.27920 0.00000
 H -3.40312 -0.21799 0.00000
 O -1.21454 -1.87054 0.00000
 S 0.45489 -2.41104 0.00000
 H 3.24630 -0.92209 0.00000

OSm'

C -0.75100 -1.44045 -0.09922
 C -2.25039 -1.49621 0.16395
 C -2.91929 -0.34619 0.06643
 C -2.44767 0.89587 -0.14801
 C -1.00549 1.07774 0.06581
 C -0.15428 -0.08064 0.01022
 H -2.99731 1.67033 -0.68046
 C -0.47438 2.37007 0.07028
 C 1.28356 0.09722 -0.00859
 C 1.75574 1.45264 -0.03188
 C 0.91572 2.54940 0.01975
 H -1.14992 3.22344 0.08996
 H 1.33675 3.55432 0.02227
 H 2.83251 1.59102 -0.06216
 S 2.48120 -1.14088 0.03919
 O -0.10698 -2.48556 -0.16999
 H -2.58060 -2.37728 0.71085

OSp

C 1.31568 0.01945 -0.05479
 C 1.88274 1.35662 0.00557
 C 1.12415 2.49783 0.18089
 C -0.26192 2.46865 -0.09931
 C -0.86460 1.15594 -0.08695
 C -0.11118 -0.07767 -0.04169
 C -2.26839 1.14099 -0.07185
 C -0.83799 -1.35650 0.01226
 C -2.30115 -1.26411 0.06188
 C -2.98278 -0.07207 0.05072
 H -2.78226 2.09499 -0.14531
 H -4.07173 -0.05897 0.09758
 H -2.82358 -2.21723 0.11249
 O -0.30698 -2.48968 0.02185
 S 2.46028 -1.24876 -0.01531
 H 2.96705 1.41434 -0.07946
 H 1.63442 3.44951 0.34464

OSp'

C -0.85677 -1.34157 -0.06495
 C -2.32787 -1.24348 0.04875
 C -2.99886 -0.05828 0.20743
 C -2.35128 1.17102 -0.11434
 C -0.90582 1.12888 -0.09302
 C -0.11354 -0.07742 -0.04373
 C -0.27859 2.38551 -0.08443
 C 1.32081 0.00452 0.01335
 C 1.87782 1.33268 0.06797
 C 1.11629 2.48502 0.04391
 H -0.90987 3.26546 -0.16974
 H 1.59971 3.46007 0.08392
 H 2.96163 1.39456 0.11850
 S 2.45230 -1.29404 0.03461
 O -0.35789 -2.48289 -0.11159
 H -2.84470 -2.20360 0.01657
 H -4.07364 -0.06994 0.40406

OSeoc

C 0.56759 -0.79187 0.00000
 C 2.01905 -1.04754 0.00000
 C 2.83250 0.13355 0.00000
 C 2.31942 1.40524 0.00000
 C 0.90371 1.64372 0.00000
 C 0.00000 0.52983 0.00000
 H 3.91960 0.01483 0.00000
 H 2.97528 2.28117 0.00000
 C 0.46633 2.97599 0.00000
 C -1.44550 0.83052 0.00000
 C -1.82364 2.24473 0.00000
 C -0.91058 3.27297 0.00000
 H 1.20381 3.77646 0.00000
 H -1.24378 4.31057 0.00000
 H -2.89430 2.43723 0.00000
 O -2.35469 -0.03038 0.00000
 Se -0.43224 -2.34588 0.00000

OSeo'

C -0.76611 -1.48783 0.09834
 C -2.08010 -1.98845 0.43979
 C -3.17049 -1.25788 -0.07107
 C -3.02112 0.11829 -0.17621
 C -1.73801 0.76649 -0.06401
 C -0.55450 -0.02779 0.03418
 H -4.17440 -1.68565 -0.11957
 H -3.90488 0.75926 -0.20986

C -1.64985 2.16791 -0.07723

C 0.72408 0.58741 0.07125
 C 0.75405 2.00769 0.15475
 C -0.39669 2.78105 0.04266
 H -2.55655 2.76538 -0.15807
 H -0.32192 3.86725 0.06697
 H 1.72079 2.48466 0.29541
 Se 2.34405 -0.33817 -0.03617
 O 0.11646 -2.33681 -0.16996

OSeoc

C -0.60017 -0.04407 0.00027
 C -1.29800 1.08931 0.00032
 C -0.72213 2.35751 -0.00016
 C 0.67766 2.32225 -0.00013
 C 1.44707 1.11422 -0.00012
 C 0.78150 -0.18812 -0.00008
 H -1.27625 3.29230 -0.00021
 H 1.22518 3.26455 -0.00012
 C 2.86748 1.13611 0.00011
 C 1.51621 -1.46734 -0.00007
 C 2.94170 -1.32115 -0.00002
 C 3.56810 -0.06921 0.00008
 H 3.39161 2.09008 0.00025
 H 4.65945 -0.03607 0.00018
 H 3.53357 -2.23447 -0.00002
 O 0.90737 -2.57498 -0.00008
 Se -2.52556 -0.45158 -0.00001

OSem

C 1.02118 -0.41178 0.00000
 C 2.35602 -0.05996 0.00000
 C 2.77781 1.32058 0.00000
 C 1.73219 2.25847 0.00000
 C 0.34061 1.94508 0.00000
 C 0.00000 0.56360 0.00000
 H 1.97665 3.32740 0.00000
 C -0.75707 2.86344 0.00000
 C -1.33865 0.12229 0.00000
 C -2.38876 1.02192 0.00000
 C -2.06379 2.40870 0.00000
 H -0.54899 3.93258 0.00000
 H -2.88197 3.12840 0.00000
 H -3.41917 0.67867 0.00000
 O -1.53185 -1.24215 0.00000
 Se 0.11578 -2.13165 0.00000
 H 3.11446 -0.84799 0.00000

OSem'

C -1.41241 0.40806 0.00000
 C -2.26636 1.54895 0.00000
 C -1.69515 2.82718 0.00000
 C -0.32713 3.01058 0.00000
 C 0.56863 1.89811 0.00000
 C 0.00000 0.59689 0.00000
 H 0.12096 4.00864 0.00000
 C 1.99355 1.98392 0.00000
 C 0.81023 -0.56964 0.00000
 C 2.18998 -0.45341 0.00000
 C 2.76740 0.84191 0.00000
 H 2.45931 2.96837 0.00000
 H 3.85397 0.92708 0.00000
 H 2.82634 -1.33431 0.00000
 Se -0.19759 -2.17302 0.00000
 O -1.87182 -0.82692 0.00000
 H -3.34022 1.37317 0.00000

OSep

C -0.73921 0.51694 -0.05743
 C -0.88848 1.95080 -0.02902
 C 0.17729 2.81596 0.17720
 C 1.48881 2.37000 -0.07335
 C 1.67782 0.93923 -0.06829
 C 0.58201 -0.00430 -0.03746
 C 3.00664 0.48735 -0.05535
 C 0.87767 -1.44514 0.01371
 C 2.29224 -1.81670 0.02718
 C 3.30765 -0.89001 0.03515
 H 3.79365 1.23428 -0.10774
 H 4.34734 -1.21507 0.07356
 H 2.49596 -2.88498 0.05597
 O 0.00703 -2.34448 0.04708
 Se -2.33704 -0.41581 -0.00486
 H -1.89810 2.33762 -0.15852
 H -0.03038 3.87689 0.33126

OSep'

C -0.85892 -1.44869 -0.06088
 C -2.27195 -1.85882 -0.01696
 C -3.30291 -0.97001 0.17267
 C -3.10795 0.41807 -0.07813
 C -1.73420 0.86789 -0.04614
 C -0.58582 -0.00774 -0.02530
 C -1.54645 2.26041 -0.03703
 C 0.73398 0.53668 -0.00666

C 0.84039 1.96310 0.00682
 C -0.25802 2.80715 0.02868
 H -2.43184 2.88827 -0.08852
 H -0.11484 3.88631 0.05083
 H 1.84401 2.37901 -0.00358
 Se 2.35009 -0.39838 0.02016
 O 0.01254 -2.34145 -0.06478
 H -2.43738 -2.93407 -0.09377
 H -4.31231 -1.35126 0.34531

OTeoc

C 1.07766 0.00610 0.00000
 C 2.42249 0.28464 0.00000
 C 2.67490 1.70071 0.00000
 C 1.69400 2.68539 0.00000
 C 0.31402 2.34257 0.00000
 C 0.00000 0.94716 0.00000
 H 3.71464 2.04592 0.00000
 H 1.96728 3.74352 0.00000
 C -0.76126 3.27934 0.00000
 C -1.36210 0.52748 0.00000
 C -2.39086 1.45783 0.00000
 C -2.07280 2.84072 0.00000
 H -0.53489 4.34492 0.00000
 H -2.88621 3.56519 0.00000
 H -3.42340 1.11798 0.00000
 O -1.63699 -0.81353 0.00000
 Te 0.09004 -2.01425 0.00000

OTeo'

C -1.39454 0.63107 0.00000
 C -2.41820 1.53358 0.00000
 C -1.99500 2.89169 0.00000
 C -0.65874 3.29919 0.00000
 C 0.38144 2.33859 0.00000
 C 0.00000 0.95220 0.00000
 H -2.74936 3.68598 0.00000
 H -0.39864 4.35985 0.00000
 C 1.77491 2.63961 0.00000
 C 0.99818 -0.05678 0.00000
 C 2.34350 0.26617 0.00000
 C 2.72614 1.63544 0.00000
 H 2.08454 3.68445 0.00000
 H 3.78523 1.89078 0.00000
 H 3.11287 -0.50581 0.00000
 Te -0.05217 -1.99714 0.00000
 O -1.70852 -0.75606 0.00000

OTeoc

C 0.14424 0.10749 -0.00030
 C 0.73299 1.31565 -0.00034
 C -0.01021 2.50813 -0.00011
 C -1.39230 2.33583 0.00004
 C -2.03469 1.05387 -0.00003
 C -1.22761 -0.15568 -0.00015
 H 0.43791 3.49901 -0.00006
 H -2.03265 3.21844 0.00018
 C -3.44801 0.92495 0.00016
 C -1.81527 -1.50910 -0.00011
 C -3.24981 -1.52402 0.00006
 C -4.01276 -0.35131 0.00018
 H -4.07260 1.81642 0.00028
 H -5.10098 -0.43982 0.00033
 H -3.73517 -2.49825 0.00010
 O -1.09063 -2.54615 -0.00019
 Te 2.32902 -0.25888 0.00008

OTem

C 1.05564 0.02595 0.00000
 C 2.37936 0.41497 0.00000
 C 2.74688 1.79636 0.00000
 C 1.70189 2.71915 0.00000
 C 0.31636 2.37378 0.00000
 C 0.00000 0.97745 0.00000
 H 1.92674 3.79177 0.00000
 C -0.77101 3.29933 0.00000
 C -1.35595 0.54653 0.00000
 C -2.39285 1.46636 0.00000
 C -2.07910 2.85101 0.00000
 H -0.55280 4.36625 0.00000
 H -2.89722 3.57101 0.00000
 H -3.42255 1.11969 0.00000
 O -1.61240 -0.79897 0.00000
 Te 0.09770 -2.01776 0.00000
 H 3.15743 -0.35868 0.00000

OTem'

C 0.57778 -1.42043 0.00000
 C 1.52485 -2.44863 0.00000
 C 2.91479 -2.14994 0.00000
 C 3.30893 -0.82056 0.00000
 C 2.37873 0.26446 0.00000
 C 0.98531 -0.05464 0.00000
 H 4.36977 -0.55040 0.00000
 C 2.73440 1.64653 0.00000

C 0.00000 0.97559 0.00000
 C 0.38397 2.30687 0.00000
 C 1.76731 2.63376 0.00000
 H 3.79096 1.91216 0.00000
 H 2.06151 3.68331 0.00000
 H -0.35312 3.10764 0.00000
 Te -2.00694 0.06137 0.00000
 O -0.76561 -1.68336 0.00000
 H 1.16015 -3.47520 0.00000

OTep

C 1.03733 -0.00560 0.00000
 C 2.35060 0.41932 0.00000
 C 2.64575 1.81734 0.00000
 C 1.70085 2.84805 0.00000
 C 0.34234 2.37700 0.00000
 C 0.00000 0.96907 0.00000
 C -0.76465 3.28446 0.00000
 C -1.35956 0.54851 0.00000
 C -2.39396 1.46391 0.00000
 C -2.07570 2.84858 0.00000
 H -0.52429 4.34474 0.00000
 H -2.89086 3.57142 0.00000
 H -3.42417 1.11738 0.00000
 O -1.63115 -0.81114 0.00000
 Te 0.07887 -1.99496 0.00000
 H 3.17557 -0.29543 0.00000
 H 3.71354 2.06475 0.00000

OTep'

C -1.36983 0.61849 0.00000
 C -2.33982 1.59815 0.00000
 C -1.94117 2.97623 0.00000
 C -0.62693 3.41360 0.00000
 C 0.37105 2.39500 0.00000
 C 0.00000 0.99121 0.00000
 C 1.77106 2.67293 0.00000
 C 0.99618 -0.02566 0.00000
 C 2.33995 0.29915 0.00000
 C 2.72125 1.66818 0.00000
 H 2.06481 3.72051 0.00000
 H 3.78121 1.92084 0.00000
 H 3.10765 -0.47314 0.00000
 Te -0.01473 -2.00094 0.00000
 O -1.69558 -0.72304 0.00000
 H -3.39306 1.31907 0.00000
 H -2.76006 3.70218 0.00000

SSeoc

C 1.09481 -0.21533 0.00000
 C 2.43379 0.06928 0.00000
 C 2.67480 1.48120 0.00000
 C 1.67802 2.45311 0.00000
 C 0.30454 2.09039 0.00000
 C 0.00000 0.68876 0.00000
 H 3.70995 1.83896 0.00000
 H 1.93471 3.51498 0.00000
 C -0.77991 3.01434 0.00000
 C -1.35383 0.26147 0.00000
 C -2.38993 1.18212 0.00000
 C -2.08797 2.56822 0.00000
 H -0.56276 4.08191 0.00000
 H -2.90748 3.28545 0.00000
 H -3.42595 0.84877 0.00000
 S -1.66402 -1.50645 0.00000
 Se 0.54206 -2.08907 0.00000

SSeo'

C -1.38766 0.38667 0.00000
 C -2.44601 1.26049 0.00000
 C -2.01632 2.62534 0.00000
 C -0.68524 3.03564 0.00000
 C 0.36831 2.08465 0.00000
 C 0.00000 0.69809 0.00000
 H -2.77338 3.41708 0.00000
 H -0.42937 4.09753 0.00000
 C 1.75625 2.40934 0.00000
 C 1.01119 -0.29293 0.00000
 C 2.35186 0.04468 0.00000
 C 2.71754 1.41676 0.00000
 H 2.04982 3.45855 0.00000
 H 3.77403 1.68101 0.00000
 H 3.12452 -0.72202 0.00000
 Se 0.37767 -2.10660 0.00000
 S -1.78787 -1.39500 0.00000

SSeoc

C 0.65743 0.14013 0.00012
 C 1.41890 1.23212 0.00025
 C 0.93246 2.53615 0.00082
 C -0.46578 2.59091 0.00019
 C -1.30501 1.43418 0.00004
 C -0.73626 0.08511 0.00023
 H 1.54842 3.43094 0.00086
 H -0.95515 3.56440 -0.00000

C -2.72138 1.56224 -0.00044
 C -1.56556 -1.10687 -0.00039
 C -2.95487 -0.87105 -0.00019
 C -3.50906 0.42137 -0.00032
 H -3.16782 2.55504 -0.00063
 H -4.59468 0.52393 -0.00041
 H -3.61166 -1.73707 -0.00007
 S -0.88493 -2.70025 0.00050
 Se 2.54220 -0.39055 -0.00028

SSem

C -1.08987 -0.20637 0.00000
 C -2.40361 0.22787 0.00000
 C -2.76350 1.62220 0.00000
 C -1.66774 2.49280 0.00000
 C -0.29687 2.10094 0.00000
 C 0.00000 0.69837 0.00000
 H -1.84172 3.57572 0.00000
 C 0.80565 3.00780 0.00000
 C 1.34947 0.25759 0.00000
 C 2.39899 1.16148 0.00000
 C 2.10817 2.55151 0.00000
 H 0.59638 4.07677 0.00000
 H 2.93576 3.26004 0.00000
 H 3.43085 0.81830 0.00000
 S 1.64283 -1.51204 0.00000
 Se -0.55446 -2.07355 0.00000
 H -3.19903 -0.52274 0.00000

SSem'

C -1.38204 0.38815 0.00000
 C -2.35433 1.38170 0.00000
 C -2.03879 2.78534 0.00000
 C -0.66951 3.06649 0.00000
 C 0.37152 2.09267 0.00000
 C 0.00000 0.70863 0.00000
 H -0.33228 4.11001 0.00000
 C 1.76589 2.40053 0.00000
 C 1.00589 -0.29119 0.00000
 C 2.34923 0.03423 0.00000
 C 2.72144 1.40515 0.00000
 H 2.06311 3.44854 0.00000
 H 3.78017 1.66215 0.00000
 H 3.11713 -0.73594 0.00000
 Se 0.37296 -2.10105 0.00000
 S -1.78265 -1.37198 0.00000
 H -3.40214 1.07242 0.00000

SSep

C 1.05790 -0.22357 0.00000
 C 2.36667 0.20597 0.00000
 C 2.64055 1.60767 0.00000
 C 1.67783 2.61966 0.00000
 C 0.32346 2.12552 0.00000
 C 0.00000 0.71652 0.00000
 C -0.78692 3.02380 0.00000
 C -1.35462 0.28313 0.00000
 C -2.39528 1.19253 0.00000
 C -2.09508 2.58058 0.00000
 H -0.55124 4.08580 0.00000
 H -2.91776 3.29453 0.00000
 H -3.42989 0.85529 0.00000
 S -1.66741 -1.49158 0.00000
 Se 0.53166 -2.07422 0.00000
 H 3.19056 -0.51089 0.00000
 H 3.70348 1.87302 0.00000

SSep'

C -1.36494 0.34569 0.00000
 C -2.34494 1.31727 0.00000
 C -1.96744 2.69516 0.00000
 C -0.65622 3.17217 0.00000
 C 0.33789 2.13137 0.00000
 C 0.00000 0.72450 0.00000
 C 1.73227 2.44143 0.00000
 C 1.02304 -0.25988 0.00000
 C 2.35785 0.08706 0.00000
 C 2.70765 1.46361 0.00000
 H 1.99333 3.49749 0.00000
 H 3.76198 1.73735 0.00000
 H 3.13756 -0.67223 0.00000
 Se 0.42291 -2.09161 0.00000
 S -1.75134 -1.41247 0.00000
 H -3.40003 1.03605 0.00000
 H -2.80126 3.40538 0.00000

STeoc

C 0.00000 0.99695 0.00000
 C 0.08339 2.38005 0.00000
 C 1.43966 2.84255 0.00000
 C 2.54367 1.99719 0.00000
 C 2.39843 0.58106 0.00000
 C 1.06338 0.05207 0.00000
 H 1.63600 3.91925 0.00000
 H 3.55599 2.40832 0.00000

C 3.49494 -0.32712 0.00000

C 0.86426 -1.36353 0.00000

C 1.95842 -2.21740 0.00000

C 3.27487 -1.69090 0.00000

H 4.50951 0.07040 0.00000

H 4.11792 -2.38033 0.00000

H 1.80553 -3.29454 0.00000

S -0.79738 -2.07025 0.00000

Te -2.03064 0.24799 0.00000

STeo'

C 0.91954 -1.34239 0.00000

C 1.91333 -2.27790 0.00000

C 3.23248 -1.73928 0.00000

C 3.49117 -0.37370 0.00000

C 2.43073 0.57100 0.00000

C 1.07420 0.08002 0.00000

H 4.09285 -2.41560 0.00000

H 4.51731 0.00074 0.00000

C 2.64468 1.97810 0.00000

C 0.00000 1.01328 0.00000

C 0.24988 2.37698 0.00000

C 1.58249 2.86080 0.00000

H 3.66906 2.34941 0.00000

H 1.76134 3.93508 0.00000

H -0.57295 3.09211 0.00000

Te -2.04747 0.14134 0.00000

S -0.76439 -2.07457 0.00000

STeoc

C 0.21060 0.33113 0.00128

C 0.82929 1.52652 0.00220

C 0.11032 2.73377 0.00036

C -1.27524 2.59046 -0.00047

C -1.94152 1.32326 -0.00004

C -1.16976 0.09115 0.00073

H 0.57756 3.71573 0.00043

H -1.89938 3.48440 -0.00141

C -3.35963 1.23464 -0.00073

C -1.79773 -1.21812 0.00039

C -3.20735 -1.20582 -0.00000

C -3.95886 -0.01689 -0.00055

H -3.95567 2.14569 -0.00137

H -5.04700 -0.08722 -0.00098

H -3.72049 -2.16403 0.00005

S -0.88237 -2.69592 0.00023

Te 2.33697 -0.15963 -0.00037

STem

C 0.00000 1.05766 0.00000
 C 0.22144 2.42421 0.00000
 C 1.52621 3.00696 0.00000
 C 2.57123 2.08376 0.00000
 C 2.41495 0.66575 0.00000
 C 1.07801 0.12670 0.00000
 H 3.60868 2.43871 0.00000
 C 3.51476 -0.24161 0.00000
 C 0.90975 -1.28970 0.00000
 C 2.00296 -2.14247 0.00000
 C 3.31478 -1.60631 0.00000
 H 4.52313 0.16999 0.00000
 H 4.16463 -2.28794 0.00000
 H 1.85537 -3.21975 0.00000
 S -0.73614 -2.02515 0.00000
 Te -2.05845 0.14825 0.00000
 H -0.65849 3.08287 0.00000

STem'

C 0.92645 -1.34550 0.00000
 C 2.02688 -2.20335 0.00000
 C 3.37764 -1.72813 0.00000
 C 3.52012 -0.34710 0.00000
 C 2.43460 0.58023 0.00000
 C 1.08822 0.07281 0.00000
 H 4.51997 0.10204 0.00000
 C 2.62991 1.99222 0.00000
 C 0.00000 1.00077 0.00000
 C 0.23518 2.36742 0.00000
 C 1.56304 2.86511 0.00000
 H 3.65244 2.36800 0.00000
 H 1.72971 3.94192 0.00000
 H -0.59272 3.07490 0.00000
 Te -2.04260 0.13875 0.00000
 S -0.73387 -2.05950 0.00000
 H 1.83569 -3.27694 0.00000

STep

C 0.00000 1.03761 0.00000
 C 0.27185 2.39500 0.00000
 C 1.61478 2.86455 0.00000
 C 2.74574 2.04418 0.00000
 C 2.43374 0.63450 0.00000
 C 1.07999 0.10583 0.00000
 C 3.49794 -0.31633 0.00000
 C 0.88011 -1.30882 0.00000

C 1.95088 -2.18520 0.00000
 C 3.27367 -1.67814 0.00000
 H 4.50576 0.09231 0.00000
 H 4.10835 -2.37785 0.00000
 H 1.77775 -3.25937 0.00000
 S -0.78529 -2.03521 0.00000
 Te -2.02899 0.18218 0.00000
 H -0.54600 3.12194 0.00000
 H 1.73440 3.95385 0.00000

STep'

C 0.92670 -1.30905 0.00000
 C 2.03161 -2.13761 0.00000
 C 3.34697 -1.58338 0.00000
 C 3.61462 -0.22273 0.00000
 C 2.46145 0.62675 0.00000
 C 1.09917 0.10431 0.00000
 C 2.61073 2.04482 0.00000
 C 0.00000 1.01479 0.00000
 C 0.20990 2.38350 0.00000
 C 1.52868 2.90180 0.00000
 H 3.63056 2.42290 0.00000
 H 1.67770 3.98085 0.00000
 H -0.63219 3.07511 0.00000
 Te -2.04411 0.11979 0.00000
 S -0.71413 -2.06996 0.00000
 H 1.89713 -3.22051 0.00000
 H 4.16766 -2.30736 0.00000

SeTeoc

C -1.16121 0.40118 0.00000
 C -2.48769 0.79809 0.00000
 C -2.64295 2.22056 0.00000
 C -1.56951 3.10391 0.00000
 C -0.22259 2.64260 0.00000
 C 0.00000 1.22210 0.00000
 H -3.64854 2.65166 0.00000
 H -1.73977 4.18311 0.00000
 C 0.90385 3.51295 0.00000
 C 1.33708 0.72336 0.00000
 C 2.40898 1.60121 0.00000
 C 2.18675 3.00165 0.00000
 H 0.73712 4.58976 0.00000
 H 3.04388 3.67341 0.00000
 H 3.42702 1.21732 0.00000
 Se 1.69115 -1.19073 0.00000
 Te -0.99683 -1.75377 0.00000

SeTeo'

C 1.34080 0.74425 0.00000
 C 2.49631 1.46503 0.00000
 C 2.30692 2.87834 0.00000
 C 1.04912 3.46661 0.00000
 C -0.13221 2.67631 0.00000
 C 0.00000 1.23854 0.00000
 H 3.17674 3.54228 0.00000
 H 0.94133 4.55360 0.00000
 C -1.43658 3.24495 0.00000
 C -1.17879 0.43830 0.00000
 C -2.43144 1.03381 0.00000
 C -2.56140 2.44465 0.00000
 H -1.53177 4.33035 0.00000
 H -3.55468 2.89113 0.00000
 H -3.33360 0.42147 0.00000
 Te -0.94185 -1.78115 0.00000
 Se 1.66358 -1.20305 0.00000

SeTeoc

C 0.35578 0.71362 0.00092
 C 1.05458 1.86938 -0.00024
 C 0.39362 3.11106 -0.00111
 C -1.00033 3.05047 -0.00134
 C -1.73738 1.82419 -0.00045
 C -1.03385 0.55807 -0.00001
 H 0.91108 4.06804 -0.00264
 H -1.57103 3.97955 -0.00167
 C -3.15998 1.80069 -0.00002
 C -1.72321 -0.70944 0.00039
 C -3.12069 -0.64531 0.00184
 C -3.81840 0.58219 0.00144
 H -3.71359 2.73842 -0.00039
 H -4.90826 0.56296 0.00222
 H -3.68058 -1.57672 0.00287
 Se -0.78995 -2.36224 -0.00094
 Te 2.35692 -0.04588 0.00045

SeTem

C -1.20241 0.48227 0.00000
 C -2.44818 1.08904 0.00000
 C -2.64098 2.50516 0.00000
 C -1.45541 3.23892 0.00000
 C -0.14141 2.68323 0.00000
 C 0.00000 1.24661 0.00000
 H -1.49538 4.33484 0.00000
 C 1.03651 3.48631 0.00000

C 1.31590 0.69947 0.00000
 C 2.43873 1.50867 0.00000
 C 2.29265 2.91831 0.00000
 H 0.91948 4.56917 0.00000
 H 3.18366 3.54503 0.00000
 H 3.43320 1.06865 0.00000
 Se 1.59308 -1.22278 0.00000
 Te -1.00092 -1.76007 0.00000
 H -3.33016 0.43271 0.00000

SeTem'

C 1.33778 0.75358 0.00000
 C 2.43763 1.60272 0.00000
 C 2.31985 3.03287 0.00000
 C 1.01027 3.50025 0.00000
 C -0.15662 2.67827 0.00000
 C 0.00000 1.24498 0.00000
 H 0.81717 4.57960 0.00000
 C -1.47360 3.22315 0.00000
 C -1.17477 0.42943 0.00000
 C -2.43757 1.00254 0.00000
 C -2.58768 2.41212 0.00000
 H -1.57794 4.30747 0.00000
 H -3.58817 2.84355 0.00000
 H -3.33059 0.37880 0.00000
 Te -0.92064 -1.77843 0.00000
 Se 1.66085 -1.17832 0.00000
 H 3.43200 1.15235 0.00000

SeTep

C -1.19032 0.46552 0.00000
 C -2.42288 1.09661 0.00000
 C -2.51586 2.51579 0.00000
 C -1.41983 3.37958 0.00000
 C -0.14739 2.70032 0.00000
 C 0.00000 1.25096 0.00000
 C 1.05038 3.47559 0.00000
 C 1.31331 0.69425 0.00000
 C 2.44089 1.49276 0.00000
 C 2.30541 2.90254 0.00000
 H 0.92051 4.55529 0.00000
 H 3.20067 3.52268 0.00000
 H 3.43196 1.04352 0.00000
 Se 1.60851 -1.24216 0.00000
 Te -0.99709 -1.73388 0.00000
 H -3.34371 0.50512 0.00000
 H -3.53220 2.92496 0.00000

SeTep'

C 1.31923 0.72911 0.00000
C 2.41057 1.57237 0.00000
C 2.22897 2.98730 0.00000
C 0.98725 3.60661 0.00000
C -0.13647 2.71585 0.00000
C 0.00000 1.26101 0.00000
C -1.46020 3.24529 0.00000
C -1.17730 0.45307 0.00000
C -2.43647 1.02974 0.00000
C -2.57965 2.43858 0.00000
H -1.54434 4.32955 0.00000
H -3.57792 2.87428 0.00000
H -3.33077 0.40675 0.00000
Te -0.94701 -1.77303 0.00000
Se 1.65283 -1.18790 0.00000
H 3.42002 1.15700 0.00000
H 3.14568 3.58519 0.00000

Apéndice F

Estructuras estudiadas en el capítulo 9.

Se1(S)

N 1.32078 -0.00000 -0.00025
 H 1.86202 0.86600 0.00067
 H 1.86208 -0.86597 0.00067
 Se -0.38146 0.00000 0.00001

Se2(S)

N -1.35969 0.17653 -0.00002
 H -1.82275 -0.74618 0.00011
 Se 0.31430 -0.05538 -0.00000
 H 0.65441 1.39344 0.00007

Se3(S)

N -1.36255 -0.11045 -0.00000
 H -1.82175 0.81044 0.00001
 Se 0.31584 -0.04300 0.00000
 H 0.62097 1.42474 -0.00001

Se4(S)

N 1.41722 -0.00007 0.02705
 Se -0.22691 -0.00001 -0.01602
 H -1.10340 -1.19680 0.17778
 H -1.10214 1.19761 0.17766

Se1-2(S)

N 1.39357 0.04606 -0.05768
 H 0.66464 1.21479 0.16927
 H 1.91571 -0.79631 0.23489
 Se -0.36280 -0.02179 -0.00001

Se2-3(S)

N 1.29436 0.03286 -0.00000
 H 2.30536 0.08536 0.00001
 Se -0.31268 -0.05060 0.00000
 H -0.73477 1.40507 0.00000

Se2-4(S)

N 1.45945 0.09239 -0.05448
 H 0.54393 -0.66132 1.10829
 Se -0.29436 -0.03684 -0.03810
 H -0.75197 1.26710 0.56858

Se1(T)

N 1.35265 -0.00001 -0.00003
 H 1.87718 0.86985 0.00007
 H 1.87746 -0.86969 0.00007
 Se -0.38892 -0.00000 0.00000

Se2(T)

N 1.41315 0.03244 -0.12813
 H 2.07170 -0.06794 0.65557
 Se -0.33716 -0.04686 0.00541
 H -0.50020 1.43403 0.05736

Se3(T)

N 1.59683 0.00011 0.02370
 Se -0.30123 -0.00003 -0.06044
 H -0.46729 -1.08094 0.94469
 H -0.46859 1.08107 0.94451

Se1-2(T)

N 1.41164 -0.06458 -0.13763
 Se -0.36730 -0.01784 0.00618
 H 0.61045 1.22534 0.04820
 H 1.99629 -0.16666 0.70515

Se2-3(T)

N 1.56662 0.01512 -0.09526
 Se -0.33188 -0.04475 -0.01446
 H 0.77155 -0.02296 1.14840
 H -0.45394 1.43855 0.01005

Te1(S)

N -1.68053 -0.00004 -0.00005
 H -2.24348 -0.84472 0.00014
 H -2.24271 0.84518 0.00014
 Te 0.31250 -0.00000 0.00000

Te2(S)

N 1.68120 0.16381 -0.00003
 H 2.21432 -0.71297 0.00020
 Te -0.25865 -0.04068 -0.00000
 H -0.53294 1.68140 0.00011

Te3(S)

N -1.68010 -0.09632 -0.00001
 H -2.22022 0.77351 0.00003
 Te 0.25695 -0.03426 0.00000
 H 0.61957 1.68239 -0.00001

Te4(S)

N -1.74424 -0.00016 0.07637
 Te 0.19017 -0.00004 -0.03078
 H 1.15844 1.33657 0.53225
 H 1.16248 -1.33332 0.53353

Te1-2(S)

N 1.71692 0.02296 -0.08452
 H 0.94987 1.18685 0.21588
 H 2.32138 -0.68804 0.35221
 Te -0.29403 -0.01268 0.00045

Te2-3(S)

N -1.60925 0.03819 -0.00036
 H -2.61637 0.07986 0.00166
 Te 0.25368 -0.03877 0.00002
 H 0.68947 1.66872 0.00000

Te2-4(S)

N 1.78057 0.06845 -0.08551
H 0.61176 -0.20087 1.53013
Te -0.23752 -0.03678 -0.02153
H -0.72484 1.63421 0.18795

Te1(T)

N -1.69580 -0.00001 -0.00043
H -2.25241 -0.84442 0.00118
H -2.25218 0.84456 0.00118
Te 0.31491 -0.00000 0.00001

Te2(T)

N 1.76397 0.02011 -0.12770
H 2.38131 -0.04656 0.68742
Te -0.27610 -0.03462 0.00334
H -0.37194 1.70597 0.03283

Te3(T)

N 1.90469 -0.00000 0.01734
Te -0.24273 0.00000 -0.04678
H -0.35553 -1.25563 1.15553
H -0.35548 1.25568 1.15548

Te1-2(T)

N 1.75471 -0.10526 -0.12715
Te -0.29886 -0.01062 0.00428
H 0.91884 1.32927 -0.04718
H 2.33916 -0.04002 0.71465

Te2-3(T)

N 1.86738 0.01116 -0.11186
Te -0.26447 -0.03443 -0.00926
H 1.04658 0.00471 1.27257
H -0.36560 1.70738 -0.00810

Bibliografía

- [1] A. D. Becke, Phys. Rev. A 1988, 38, 3098-3100.
- [2] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 1988, 37, 785-789.
- [3] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [4] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. 1988, 88, 899-926.
- [5] E. D. Glendening, F. Weinhold, J. Comput. Chem. 1998, 19, 593-609.
- [6] E. D. Glendening, F. Weinhold, J. Comput. Chem. 1998, 19, 610-627.
- [7] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, F. Weinhold, J. Comput. Chem. 1998, 19, 628-646.
- [8] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. J. Chem. Phys. 1993, 98, 1293.
- [9] González, L.; Mó, O.; Yáñez, M. J. Phys. Chem. A 1997, 101, 9710.
- [10] González, L.; Mó, O.; Yáñez, M. J. Org. Chem. 1999, 64, 2314.
- [11] Minyaev, R. M.; Minkin, V. I. Can. J. Chem. 1998, 76, 776.
- [12] Minkin, V. I.; Minyaev, R. M. Chem. Rev. 2001, 101, 1247.
- [13] Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blaudeau, J.-P.; Davis, N. E.; Binning, r. C., Jr.; Radom, L. J. Chem. Phys. 1995, 103, 6104.
- [14] Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. Can. J. Chem. 1992, 70, 612.
- [15] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Chem. Rev. 1988, 88, 899.
- [16] González, A. I.; Mó, O.; Yáñez, M. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 1662.
- [17] Mó, O.; Yáñez, M.; Elguero, J. J. Chem. Phys. 1992, 97, 6628.
- [18] Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. Struct. Chem. 1998, 9, 243.
- [19] Alkorta, I.; Elguero, J. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 272.

- [20] García-Viloca, M.; Gelabert, R.; González-Lafont, A.; Moreno, M.; Lluch, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 10203.
- [21] Cleland, W. W.; Kreevoy, M. M. *Science* 1995, 269, 104.
- [22] Cassidy, C. S.; Lin, J.; Frey, P. A. *Biochem.* 1997, 36, 4576.
- [23] P. Sanz, O. Mó, M. Yáñez, J. *Phys. Chem. A* 2002, 106, 4661-4668.
- [24] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899.
- [25] J. L. M. Abboud, O. Mó, J. L. G. de Paz, M. Yáñez, M. Esseffar, W. Bouab, M. El-Mouhtadi, R. Mokhlisse, E. Ballesteros, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 12468.
- [26] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [27] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1023.
- [28] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4917.
- [29] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford Science Publications, Oxford, 1999.
- [30] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899-926.
- [31] J. Meinwald; D. Dauplaise; F. Wudl; J. J. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 255.
- [32] H. Bock; G. Braehler; D. Dauplaise; J. Meinwald, *Chem. Ber.*, 1981, 114, 2622.
- [33] H. Fujihara; M. Yabe; N. Furukawa, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 5291.
- [34] T. Fujii; O. Takahashi; N. Furukawa, *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 6233.
- [35] K. Kobayashi; S. Shinhara; M. Moriyama; T. Fujii; E. Horn; A. Yabe; N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 5211.
- [36] W. Nakanishi; S. Hayashi; S. Toyota, *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 8790.
- [37] T. Fujii; H. Kusanagi; O. Takahashi; E. Horn; N. Furukawa, *Tetrahedron*, 1999, 55, 5027.
- [38] M. Tesmer; V. H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 5, 1183.
- [39] T. Fujii; H. Sakuragi; N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 8039.
- [40] T. A. Chibisova; V. V. Redchenko; S. G. Semenov; S. S. Kramarenko; T. I. Solomentseva; V. I. Rogovik; V. S. Bannikov; V. F. Traven, *Zh. Obshch. Khim.*, 1990, 60, 421.

- [41] I. Alkorta; J. Elguero, *Struct. Chem.*, 2000, 11, 335.
- [42] NIST Chemistry Webbook. Standard Reference Database Number 69. July 2001 Release, 2001
- [43] P. Sanz, O. Mó, M. Yáñez, *New J. Chem.* 2002, 26, 1747.
- [44] P. L. A. Popelier; R. F. W. Bader *Chem. Phys. Lett.* 1992, 189, 542.
- [45] S. J. Grabowski *J. Mol. Struct.* 2001, 563, 137.
- [46] U. Koch; P. L. A. Popelier *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 9747.
- [47] D. K. Taylor; I. Bytheway; D. H. R. Barton; C. A. Bayse; M. B. Hall *J. Org. Chem.* 1995, 60, 435.
- [48] L. González; O. Mó; M. Yáñez In *Recent Theoretical and Experimental Advances in Hydrogen bonded Clusters*; Xantheas, S. S., Ed.; Kluwer Academic Publ.: Dordrecht, 2000.
- [49] J. R. Cheeseman; M. T. Carroll; R. F. W. Bader *Chem. Phys. Lett.* 1988, 143, 450.
- [50] M. T. Carroll; C. Chang; R. F. W. Bader 1988, 63.
- [51] O. Mó; M. Yáñez; J. Elguero *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 6628.
- [52] O. Mó; M. Yáñez; J. Elguero *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 3592.
- [53] I. Alkorta; I. Rozas; J. Elguero *Struct. Chem.* 1998, 9, 243.
- [54] L. González; O. Mó; M. Yáñez *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 139.
- [55] O. Mó; M. Yáñez *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 8174.
- [56] L. González; O. Mó; M. Yáñez; J. Elguero *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 2685.
- [57] M. Panhuis, i, h.; P. L. A. Popelier; R. W. Munn; J. G. Ángyán *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7951.
- [58] L. Joubert; P. L. A. Popelier *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 4353.
- [59] L. A. Curtiss; K. Raghavachari; G. W. Trucks; J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 7221-7230
- [60] K. Raghavachari; G. W. Trucks; J. A. Pople; M. Head-Gordon. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157, 479-484
- [61] J. W. Ochterski; G. A. Petersson; J. A. Montgomery Jr. *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 2598-2605

- [62] L. A. Curtiss; K. Raghavachari; P. C. Redfern; V. Rassolov; J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 7764-7776
- [63] A. Largo; J. R. Flores; C. Barrientos; J. M. Ugalde. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 170-175
- [64] A. Largo; P. Redondo; C. Barrientos; J. M. Ugalde. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 5443-5445
- [65] A. Largo; J. R. Flores; C. Barrientos; J. M. Ugalde. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 6553-6557
- [66] X. López; J. M. Ugalde; C. Barrientos; A. Largo; P. Redondo. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 1521-1527
- [67] M. Esseffar; A. Luna; O. Mó; M. Yáñez. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 209, 557-563
- [68] A. Largo; C. Barrientos; X. López; J. M. Ugalde. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 3985-3991
- [69] M. Hofman; P. v. R. Scheleyer. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10316-10318
- [70] M. Esseffar; O. Mó; M. Yáñez. *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 2175-2179
- [71] F. Grandinetti; A. Ricci. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 253, 189-193
- [72] W. Chen; S. E. Novick; M. C. McCarthy; P. Thaddeus. *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 10190-10194
- [73] A. J. Apponi; M. C. McCarthy; C. A. Gottlieb; P. Thaddeus. *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 3911-3918
- [74] A. J. Apponi; M. C. McCarthy; C. A. Gottlieb; P. Thaddeus. *Astrophys. J. Lett.* 1999, 516, L103-104
- [75] F. Ijjaali; M. Alcamí; O. Mó; M. Yáñez. *Int. J. Quan. Chem.* 2002, 86, 130-137
- [76] J. A. Pople; A. P. Scott; M. W. Wong; L. Radom. *Isr. J. Chem.* 1993, 33, 345-350.
- [77] A. Szabo; N. S. Otslund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Ed. Macmillan Publishing Co., Inc. 1982
- [78] R. McWeeny. *Methods of molecular quantum mechanics*. Second edition. Academic press. 1992.
- [79] J. Andrés; J. Beltrán (editores). *Química teórica y computacional*. Publicacions de la Universitat Jaume I. 2000.
- [80] C. Möller; M. S. Plesset. *Phys. Rev.* 1934, 46, 618

- [81] J. A. Pople; M. Head-Gordon; D. J. Fox; K. Raghavachari; L. A. Curtiss. *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 5622
- [82] L. A. Curtiss; C. Jones; G. W. Trucks; K. Raghavachari; J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* 1990, 93(4) 2537
- [83] L. A. Curtiss; K. Raghavachari; G. W. Trucks; J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* 1991, 94(11), 7221
- [84] L. A. Curtiss; K. Raghavachari; J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1293
- [85] J. Cízek. *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 4256
- [86] E. D. Glendening; F. Weinhold. *J. Comp. Chem.* 1998, 19, 593-609
- [87] E. D. Glendening; F. Weinhold. *J. Comp. Chem.* 1998, 19, 610-627
- [88] E. D. Glendening; J. K. Badenhoop; F. Weinhold. *J. Comp. Chem.* 1998, 19, 628-646
- [89] M. Garcia-Viloca; R. Gelabert; À. González-Lafont; M. Moreno; J. M. Lluch. *J. Am. Chem. soc.* 1998, 120, 10203-10209.
- [90] J. M. Ugalde; I. Alkorta; J. Elguero. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 4, 717-721.
- [91] S. Alvarez-Santos; À. González-Lafont; J. M. Lluch. *Canad. J. of Chem.* 1998, 76, 1027
- [92] S. S. Xantheas (editor). Recent theoretical and experimental advances in hydrogen bonded clusters. NATO ASI Series. Vol. 561.



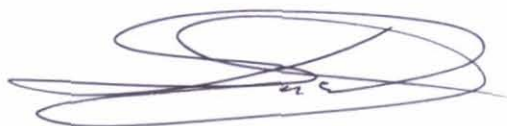
Reunido el tribunal que suscribe en el día
de la fecha, acordó calificar la presente Tesis
doctoral con SOBRESALIENTE CUM LAUDE POR UNANIMIDAD
MADRID 9 de julio de 2003



R. Caballol



FDO. IGNACIO NEBOT GIL



José M. Urrutia



ENRIQUE SÁNCHEZ MARCOS



JESUS M. UGARTE